

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 22 16 34  
D-80506 München  
ALLEMAGNEDate of mailing (day/month/year)  
25 April 2000 (25.04.00)Applicant's or agent's file reference  
GR 97P 8646 P

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/DE98/03207International filing date (day/month/year)  
03 November 1998 (03.11.98)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

## Name and Address

BMW ROLLS-ROYCE GMBH  
Eschenweg 11  
D-15827 Dahlewitz  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

## Name and Address

ROLLS-ROYCE DEUTSCHLAND GMBH  
Hohemarkstrasse 60-70  
D-61440 Oberursel  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Dorothee Mülhausen

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## TENT COOPERATION TRE. Y

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 10 July 1999 (10.07.99)	
<b>International application No.</b> PCT/DE98/03207	<b>Applicant's or agent's file reference</b> GR 97P 8646 P
<b>International filing date</b> (day/month/year) 03 November 1998 (03.11.98)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 03 November 1997 (03.11.97)
<b>Applicant</b> HEIMBERG, Beate et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

31 May 1999 (31.05.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b> D. Barmes Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

09/530653

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

**CERTIFIED COPY OF THE TRANSLATION**

**97P 8646P**

**Member, Pennsylvania Association of Notaries**

09/530653

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

**CONFORMED COPY OF THE TRANSLATION**

**97P 8646P**

APPLICATION FOR LETTERS PATENT OF THE UNITED STATES

Beate Heimberg Veilchenweg 82 D-45478 Mulheim a.d. Ruhr Germany	Wolfram Beele An der Schinnenburg 28 D-40883 Ratingen Germany
Karl Kempter Oppenriederstr. 28 a D-81477 Munchen Germany	Ulrich Bast Holzhofstr. 1 D-81667 Munchen Germany
Thomas Haubold Hilde-Coppi-Str. 18 D-61273 Weinheim Germany	Michael Hoffmann Streubenweg 18 D-71032 Boblingen Germany
Axel Endriss Scheffelplatz 1 D-76133 Karlsruhe Germany	Peter Greil Am Hochstock 27 D-91085 Weisendorf Germany
Chu-Wan Hong Ahornweg 15 D-91356 Kirchehrenbach Germany	Fritz Aldinger Waldstr. 20 D-70771 Leinfelden-Echteringen Germany
Hans J. Seifert Zamenhofstr. 56 D-70197 Stuttgart Germany	

**PRODUCT, PARTICULARLY COMPONENT OF A GAS TURBINE, WITH  
CERAMIC THERMAL BARRIER COATING**

To Whom It May Concern: The Following Is a  
Specification of the Aforesaid Invention

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

## Description

### Product, Particularly Component of a Gas Turbine, with Ceramic Thermal Barrier Coating

The invention relates to a product that can be exposed to a hot aggressive gas, with a metallic basic body provided with a bond coat forming a bonding oxide and a ceramic thermal barrier coating. The invention furthermore relates to components that can be subjected to a hot gas in thermal machines, particularly in a gas turbine, which are provided with a thermal barrier coating to protect them against a hot aggressive gas.

US Patent 4,585,481 discloses a protective coating to protect a metallic substrate made of a superalloy against high-temperature oxidation and corrosion. A MCrAlY alloy is used for these protective coatings. This protective coating has 5% to 40% chromium, 8% to 35% aluminum, 0.1% to 2% of an oxygen active element selected from Group IIIb of the periodic system, including the lanthanides and actinides and mixtures thereof, 0.1% to 7% silicon, 0.1% to 3% hafnium, and a balance comprising nickel and/or cobalt (the percentages indicated are weight percent). The corresponding MCrAlY alloy protective coatings according to US 4,585,481 are applied by plasma spraying.

US Patent 4,321,310 describes a gas turbine component with a basic body made of a nickel-based MAR-M-200 superalloy. A MCrAlY alloy layer is applied to the base material, particularly a NiCoCrAlY alloy with 18% chromium, 23% cobalt, 12.5% aluminum, 0.3% yttrium and a balance of nickel. This MCrAlY alloy layer has a polished surface to which an aluminum oxide layer is applied. A ceramic barrier coating with a columnar structure is applied to this aluminum oxide layer. Due to this columnar microstructure of the thermal barrier coating, the crystallite



columns are perpendicular to the surface of the basic body. The ceramic material specified is stabilized zirconium oxide.

US Patent 5,236,787 discloses the insertion of an interlayer of a metal-ceramic mixture between the basic body and a ceramic thermal barrier coating. This is intended to cause the metallic proportion of this interlayer to increase toward the basic body and to decrease toward the thermal barrier coating. Conversely, the ceramic proportion is to be low near the basic body and high near the thermal barrier coating. The thermal barrier coating specified is a zirconium oxide stabilized with yttrium oxide with components of cerium oxide. With this interlayer an adaptation of the different thermal expansion coefficients between the metallic basic body and the ceramic thermal barrier coating is to be achieved.

EP 0 486 489 B1 discloses a corrosion resistant protective coating for intermediate and high temperatures of up to approximately 1050° C for a gas turbine component made of a nickel-base or cobalt-base alloy. The protective coating has (in percent by weight) 25% to 40% nickel, 28% to 32% chromium, 7% to 9% aluminum, 1% to 2% silicon, and 0.3% to 1% of at least one reactive rare earth element, at least 5% cobalt, and optionally 0% to 15% of at least one of the elements of the group consisting of rhenium, platinum, palladium, zirconium, manganese, tungsten, titanium, molybdenum, niobium, iron, hafnium and tantalum. In a concrete embodiment, the protective coating contains the elements nickel, chromium, aluminum, silicon, yttrium, and rhenium in a range of 1% to 15% and a balance of cobalt. The addition of rhenium clearly enhances the corrosion protective properties.

WO 96/34128 A1 discloses a product, particularly a gas turbine blade, with a metallic substrate. A protective coating system comprising a bond coat and a thermal barrier coating is applied to the metallic substrate. The thermal barrier coating consists of a columnar ceramic oxide, particularly made of a partially

stabilized zirconium oxide. This thermal barrier coating is bonded to the metallic substrate via an anchoring layer. The anchoring layer in turn is bonded via the bond coat to the metallic substrate, particularly a nickel-based or cobalt-based superalloy. The bond coat consists of a MCrAlY alloy, such as indicated, for example, in US Patents 5,154,885; 5,268,238; 5,273,712, and 5,401,307. The anchoring layer for its part consists of a spinel comprising aluminum and an other metallic element. The other metallic element is preferably zirconium. The anchoring layer is preferably applied by means of a PVD process, particularly an electron beam PVD process, in an oxygen-containing atmosphere. During the coating operation, the metallic substrate is kept at a temperature of above 700° C. The thickness of the anchoring layer is preferably less than 25 µm.

WO 96/31293 A1 describes a protective coating system for a gas turbine blade that is applied to a superalloy component for protection. The protective coating system comprises a zirconium oxide-based thermal barrier coating. To this zirconium oxide-based thermal barrier coating, a wear coat is applied that is to prevent premature damage to the thermal barrier coating. Such premature wear of the unprotected thermal barrier coating occurs due to contact with a hot aggressive gas containing oxides of calcium or magnesium. The wear layer has a composition that reacts with the oxides in the hot aggressive gas, which increases the melting temperature and the viscosity of the wear layer. For this purpose, the wear layer comprises, for example, aluminum oxide, magnesium oxide, chromium oxide and a spinel, e.g., magnesium-aluminum oxide.

US Patent 5,466,280 (corresponding to GB 2 286 977 A1) discloses a composition for an inorganic coating applied to a low alloy steel and resistant to high temperatures. The predominant property of the coating is that it provides increased corrosion resistance by incorporating iron into the coating. The coating is created by converting different metal oxides, such as magnesium oxide,

aluminum oxide, iron oxide and calcium oxide at temperatures of above 1000° C into spinels, which are not further specified.

German Application 15 83 971 discloses a refractory protective layer for metallurgical furnaces, which protective layer has a spinel, namely  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . German Patent 37 37 215 discloses a protective coating containing spinel ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) for an electrochemical sensor to determine the oxygen content in gases, particularly exhaust gases of internal combustion engines of automobiles.

EP 0 684 322 A2 discloses a  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  and/or  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  based ceramic coating made particularly of forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) or cordierites ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_3$ ).

The object of the invention is to define a product, particularly a component of a gas turbine, with a metallic basic body and a thermal barrier coating disposed thereon.

The invention is based on the finding that currently used ceramic thermal barrier coatings, despite the use of, e.g., partially stabilized zirconium oxide, have a thermal expansion coefficient which at maximum is only about 70% of the thermal expansion coefficient of the metallic basic body used, particularly of a superalloy. This lower thermal expansion coefficient of the zirconium oxide thermal barrier coatings compared to the metallic basic body causes thermal stresses during exposure to a hot gas. To counteract such resultant stresses occurring under alternating thermal stress, an expansion-tolerant microstructure of the thermal barrier coating is required, e.g., by adjusting a corresponding porosity or a columnar structure of the thermal barrier coating. In a zirconium oxide-based thermal barrier coating, continuous sintering of the coating material furthermore takes place during operation [missing verb] a change in the microstructure, disappearance of the porosity, occurrence of new defects or

cracks, and possible failure of the thermal barrier coating in thermal and mechanical respects. In addition, in a thermal barrier coating of partially stabilized zirconium oxide by means of stabilizers such as yttrium oxide, cerium oxide or lanthanum oxide, stresses may occur that are created due to a thermally associated phase transition (tetragonal to monoclinic and cubic). Due to the associated volume change, a maximum permissible surface temperature for thermal barrier coatings made of zirconium oxide is given.

The use of a spinel provides a thermal barrier coating, possible taking into account mixed crystal formation and microstructure modification, with a high thermal expansion coefficient, low thermal conductivity, a high melting point, high chemical stability, a reduced tendency toward sintering, and a high phase stability.

According to the invention, the product-related object is attained in that the thermal barrier coating has a spinel of the composition  $AB_2X_4$ , where X represents oxygen, sulfur, selenium and/or tellurium. A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten. B represents one or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

The thermal barrier coating is bonded to the basic body either directly or indirectly via a bond coat. Bonding is preferably effected via an oxide layer that is formed, for example, by oxidation of the basic body or of the bond coat. Bonding can also or additionally be effected through mechanical anchoring, e.g., through roughness of the basic body or the bond coat.

Such a thermal barrier coating particularly serves to prolong the life of products that are subjected to a hot gas, e.g. gas turbine components, blades and heat shields. It exhibits low thermal conductivity, a high melting point, and is chemically inert.

It should be noted that the compound  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (magnesium aluminate) is already frequently termed the spinel. The term spinel, as used in the invention, signifies the aforementioned group of compounds of the general formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . The term "spinel" is intended to mean the so-called normal spinels ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) as well as the "inverse" spinels ( $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ). In addition to the conventional spinels, in which X represents oxygen, material systems where X represents selenium, tellurium or sulfur are also included. In the normal spinel type, the oxygen atoms form a nearly cubic-dense lattice, in the tetrahedral vacancies of which there are 8 A atoms and in the octahedral vacancies of which there are 16 B atoms. In contrast, in what is known as an inverse spinel, 8 B atoms are present in tetrahedral and the remaining 8 B atoms and the 8 A atoms in octahedral coordination.

Preferably, the product has a spinel with oxygen. Here, A represents a metallic element of valence  $2^+$  and B a metallic element of valence  $3^+$  (so-called 2-3 spinels). In this class of spinels, A represents preferably magnesium, iron, zinc, manganese, cobalt, nickel, titanium, copper or cadmium, and B represents aluminum, iron, chromium or vanadium.

Preferably, the spinel has aluminum or chromium as the B element and magnesium, nickel, or cobalt as the A element.

Furthermore, the thermal barrier coating preferably has a spinel in which B represents magnesium and A titanium.

In addition to the aforementioned 2-3 spinels with the valence  $A^{2+}$  and  $B^{3+}$ , there are other spinel types with a different valence of the cations, e.g., 1-6 spinels ( $WNa_2O_4$ ) and 2-4 spinels (e.g.  $Fe_2TiO_4$ ). In addition to the aforementioned elements that can represent the symbol A, aluminum, silicon, titanium and tungsten may also be used. B also comprises the elements magnesium, manganese, gallium, silicon, sodium and potassium.

The thermal conductivity of a preferred spinel is between 1.0 W/mK and 5.0 W/mK. The thermal expansion coefficient is preferably between  $6 \times 10^{-6}/K$  and  $12 \times 10^{-6}/K$  and the melting point is greater than  $1600^\circ C$ . The indicated ranges for expansion coefficient and thermal conductivity apply to bodies of a ternary oxide with an "ideal" cell structure in manufacturing terms, i.e., without specifically introduced porosities. For  $MgAl_2O_4$ , e.g., the melting point is approximately  $2100^\circ C$ , thermal conductivity is 4.0 W/mK at  $1945^\circ C$  and the thermal expansion coefficient is  $7.6$  to  $9.2 \times 10^{-6}/K$  at temperatures between  $25^\circ$  and  $1200^\circ C$ . For  $CoAl_2O_4$  the melting point is approximately  $1955^\circ C$  and the thermal expansion coefficient is between  $7$  and  $11 \times 10^{-6}/K$  at temperatures of between  $500^\circ$  and  $1500^\circ C$ . For  $MgCr_2O_4$  a melting point on the order of magnitude of  $2400^\circ C$  applies, a thermal expansion coefficient of between  $6.5$  and  $7.6 \times 10^{-6}/K$  at  $25^\circ$  to  $1200^\circ C$ , and a thermal conductivity [W/mK] of 1.4 in the range of  $25^\circ$  to  $300^\circ C$ . For  $CoCr_2O_4$  the melting point is above  $1600^\circ C$  and the thermal expansion coefficient is between  $7.5$  and  $8.5 \times 10^{-6}/K$  at  $500^\circ$  to  $1500^\circ C$ . The compound  $TiMg_2O_4$  has a melting point of  $1835^\circ C$  and a thermal expansion coefficient of  $6$  to  $12 \times 10^{-6}/K$  in the range of  $500^\circ$  to  $1500^\circ C$ .

Preferably, the spinel is present as a mixture in the ternary system of the type  $AB_2X_4-AX-B_2X_3$ . A metallic mixed oxide system with the spinel and an additional compound, particularly an oxide, may also be present. The spinel, or the spinel present as a mixture, can have an oxide or several oxides of the group comprising  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ . This can be the case even if said oxides are not already a component of the spinel. In particular, said oxides can be present in an aluminate or a chromate spinel.

Furthermore, the spinel or a spinel consisting of a mixture can have an oxide or several oxides of the group comprising magnesium oxide ( $MgO$ ), zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) and hafnium oxide ( $HfO_2$ ). This can be the case with spinels in which the oxides  $MgO$ ,  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  are not already a component of the ternary system or the spinel, particularly with a chromate spinel or an aluminate spinel. A zirconium oxide or hafnium oxide present in the spinel is partially or fully stabilized particularly with yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) or another rare earth oxide. A rare earth metal is hereby understood to mean, for short, one of the elements scandium, yttrium, lanthanum, as well as the lanthanides such as cerium and ytterbium. Furthermore, oxides of the actinides may also be added.

The bond coat has preferably an alloy that comprises at least one element of the spinel. Hence, through at least partial oxidation of the bond coat, an oxide is formed of this element that is also contained in the spinel, e.g., aluminum, chromium, cobalt or others to provide good adhesion of the spinel to the bond coat. The bond coat is preferably an alloy of the type  $M\text{CrAlY}$ , where M represents an element or several elements of the group comprising iron, cobalt or nickel, Cr represents chromium, Al aluminum, and Y yttrium or a reactive rare earth element. Furthermore, the bond coat can include, e.g., 1 to 15 wt-% rhenium. The chromium content preferably ranges from 3% to 50%, particularly from 12% to 25%, the aluminum content is preferably between 3% and 20%, particularly between 5% and 15%. The yttrium content is preferably between 0.01% and 0.3%.

The product is preferably a component of a thermal turbo machine, particularly a gas turbine. In particular, it is a turbine moving blade, a turbine stationary blade, or a heat shield of a combustion chamber. The metallic basic body preferably has a nickel-, cobalt- and/or chromium based superalloy. It is also possible to provide a furnace or similar component with a thermal barrier coating made of a spinel.

The advantage of the spinels is their high tolerance to impurities, e.g., due to the formation of simple or complex mixed crystals in the presence of iron, aluminum, nickel, chromium or other metals, a good characterization of the sintering behavior of the high-melting spinels, and an essentially cubic structure and therefore quasi isotropic thermal expansion. Spinels furthermore exhibit good chemical resistance, high thermal shock resistance and high strength. Even with a transition of a spinel from its normal form to the inverse form, or at least partially to the inverse form, there are no abrupt changes in the physical-chemical properties. The transition from normal to inverse spinel can thus be



considered an order-disorder induced phase transition of the second order, which has no great influence on the properties of the thermal barrier coating.

Thermal barrier coatings with a spinel may be produced, for example, by simple plasma spraying. A thermal barrier coating with a corresponding porosity can be produced by atmospheric plasma spraying. Alternatively, the thermal barrier coating may be applied by means of vapor deposition, e.g., an electron beam PVD process, with an adjustable columnar structure.

Preferably, the thermal barrier coating is applied by atmospheric plasma spraying, particularly with a predefinable porosity. The metallic mixed oxide system may also be applied by means of a suitable vapor deposition process, a suitable PVD process (Physical Vapor Deposition), particularly a reactive PVD process. When the thermal barrier coating is applied by means of vapor deposition, e.g., an electron beam PVD process, a columnar structure can be achieved if required. In a reactive PVD process, a reaction, particularly a conversion, of the individual components of a ternary oxide or a pseudo ternary oxide takes place only during the coating operation, particularly directly upon striking the product. In non-reactive vapor deposition, the previously pre-reacted products, particularly the ternary oxides with a perovskite structure are evaporated and are then deposited from the vapor onto the product. The use of pre-reacted products is advantageous particularly if plasma spraying is used.

The production (synthesis) of the spinels, e.g.,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  can be carried out phase-shift-free in the "mixed oxide process." In this case, the starting powders used are the associated binary oxides, e.g.,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ . These powders can be homogenized under isopropanol, cold isostatically pressed, particularly at a pressure of 625 mPa, and subsequently tempered for 50 hours at  $1500^\circ\text{C}$  in air at a heat rate of 5 K/min.

The invention will now be described in greater detail, by way of example, with reference to the drawing in which:

FIG 1 is a perspective view of a gas turbine blade and  
 FIG 2 and 3 are each a segment of a cross-section through the turbine blade depicted in Figure 1.

Figure 1 shows a product 1, in this case a gas turbine blade 1, with a metallic basic body 2 made of a nickel-based, cobalt-based or chromium-based superalloy. The gas turbine blade 1 has a blade root 10 for mounting to a turbine shaft (not depicted), a vane 9 adjoining the blade root and a seal strip 8 bordering vane 9. At least on vane 9, gas turbine blade 1 is coated with a bond coat 3 (see Figures 2 and 3) and a thermal barrier coating 4 is applied thereto. Between the thermal barrier coating 4 and the bond coat 3, an oxide layer 5 is formed having an oxide of a metallic element of the alloy of bond coat 3. The bond coat has an alloy of the  $\text{MCrAlY}$  type, where M represents an element or several elements of the group comprising iron, cobalt and nickel, Cr represents chromium, Al aluminum, and Y yttrium or a rare earth element. The thermal barrier coating 4 applied to bond coat 3 has a spinel of the structural formula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , particularly a 2-3 spinel. The 2-3 spinel has a metallic element B, particularly chromium or aluminum, and an additional metallic element A, particularly magnesium, nickel or cobalt, e.g.,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,

$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , or  $\text{TiMg}_2\text{O}_4$ . A 2-3 spinel can furthermore be present as a ternary system of the actual spinel and a respective oxide of a bivalent metallic element and a trivalent metallic element. Furthermore, an additional oxide, particularly  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  can be admixed to the spinel or to the spinel containing a mixture. Oxide layer 5 and bond coat 3 ensure good adhesion of the thermal barrier coating 4 to the metallic basic body 2.

Figure 3 shows a coating system analogous to that shown in Figure 2 in which the basic body 2 is provided with a bond coat 3 to which the thermal barrier coating 4 is applied. Bond coat 3 has a rough surface, such that thermal barrier coating 4 essentially adheres to bond coat 3, and thus to basic body 2, without a chemical bond but through mechanical anchoring. This roughness of surface 11 of bond coat 3 can be provided already through the application of bond coat 3, e.g., by vacuum spraying. The thermal barrier coating 4 can also be applied directly to the metallic basic body 2 through a corresponding roughness of the metallic basic body 2. It is also possible to apply an additional bond coat between bond coat 3 and thermal barrier coating 4, e.g., with an aluminum nitride or a chromium nitride.

To ensure good and permanent adhesion, even when the product is exposed to a hot gas 7 during operation of the turbine system (not depicted), the high thermal expansion coefficient of the spinel, which is close to that of the thermal coefficient of the superalloy, achieves [sic]. The fact that the spinel has low thermal conductivity, a high melting point and no critical phase transition at the temperatures of the gas turbine system, which can reach more than 1250° C on surface 6 of thermal barrier coating 4, further contributes to a permanent bond. This ensures a long service life even with alternating thermal stresses of gas turbine blade 1.

## Claims

1. Product (1), particularly a gas turbine component that can be exposed to a hot aggressive gas with a metallic basic body (2) having a ceramic barrier coating (4) bonded thereto, which has a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$ , where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

2. Product (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium (chromium spinel), A represents nickel, cobalt or titanium, and X represents oxygen.

3. Product (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents magnesium, A titanium, and X oxygen.

4. Product (1), which is a gas turbine component and as such can be exposed to a hot aggressive gas, having a metallic basic body (2) with a ceramic thermal barrier coating (4) bonded thereto which has a spinel according to the structural formula  $AB_2X_4$  characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium, (chromium spinel), A represents magnesium, and X represents oxygen.

5. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the spinel is present as a mixture in the ternary system of the type  $AB_2X_4$ – $AX$ – $B_2X_3$ .
6. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the mixed oxide system with the spinel has an additional oxide or several additional oxides.
7. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the additional oxide is stabilized with yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) or another rare earth oxide.
- [8. missing]
9. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that between basic body (2) and thermal barrier coating (4) a bond coat (3) forming a bonding oxide is disposed.
10. Product (1) as claimed in Claim 9, characterized in that the bond coat (3) is an alloy comprising at least one of the elements of the spinel.
11. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that it is designed as a component of a thermal turbo machine, particularly a gas turbine.
12. Product (1) as claimed in Claim 10, characterized in that it is designed as a turbine moving blade, a turbine stationary blade or a heat shield of a combustion chamber.

13. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal expansion coefficient  $\alpha$  of the spinel is between  $6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  and  $17 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .
14. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal conductivity of the spinel is between 1.0 W/mK and 4.0 W/mK.
15. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, wherein the metallic basic body (4) has a nickel, cobalt and/or chromium-based super alloy.
16. Process for producing a thermal barrier coating on a gas turbine component with a metallic basic body, wherein a pre-reacted spinel of the structural formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$  is applied by means of plasma spraying or vapor deposition.

## Abstract

### Product, Particularly a Gas Turbine Component, with Ceramic Thermal Barrier Coating

The invention relates to a product (1), particularly a gas turbine blade that can be exposed to a hot aggressive gas (7). The product (1) has a metallic basic body (2), which is provided with a thermal barrier coating (4) having a spinel of the composition  $AB_2O_4$ .

FIG 2



XSSA21883/10 MA

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International File Number

PCT/DE 98/ 03207

Field III Text of Abstract (Continuation of Point 5 on Page 1)

Product (1), particularly a gas turbine component that can be exposed to a hot aggressive gas with a metallic basic body (2) which has a ceramic thermal barrier coating (4) bonded thereto having a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$ , where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

**1. Section V:**

The documents of the International Search Report are considered relevant as follows:

D1 = GB-A-745 257

D2 = US-A-5 520 751

D3 = WO-A-9 634 128

D4 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 015, No. 505 (M-1194), December 20,  
1991 & JP-A-03 221 444

D5 = US-A-5 037 070

D6 = EP-A-0 608 081

D7 = WO-A-9 631 293

1.1 The present claims 1 – 13 are interpreted as product claims “per se.” This means that the subjects of these claims must be novel and must involve an inventive step, irrespective of their intended use or their manufacturing process. Thus, each document disclosing such a claimed subject must be considered to be detrimental to the novelty of this subject – even if this subject was produced by means of a different process or is used for a different purpose.

1.2 Document D1 discloses thermal spraying of different spinels, e.g., chromite  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ , chrysoberyl  $\text{BeO.Al}_2\text{O}_3$ , gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , geikielite  $(\text{Mg,Fe})\text{O.TiO}_2$  and  $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$  onto metallic substrates (including, e.g., turbine blades of aircraft turbine blades [sic]), with the aforementioned minerals being sprayed on (cf. page 1, lines 22-36 and lines 81-94; page 2, line 57 to page 3, line 89; page 4, lines 17-28; claims 1-3 and 6).

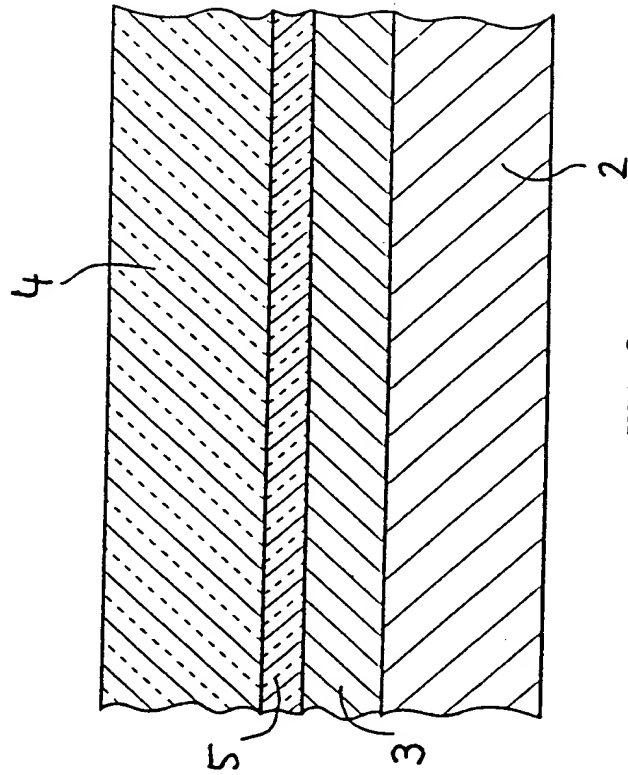
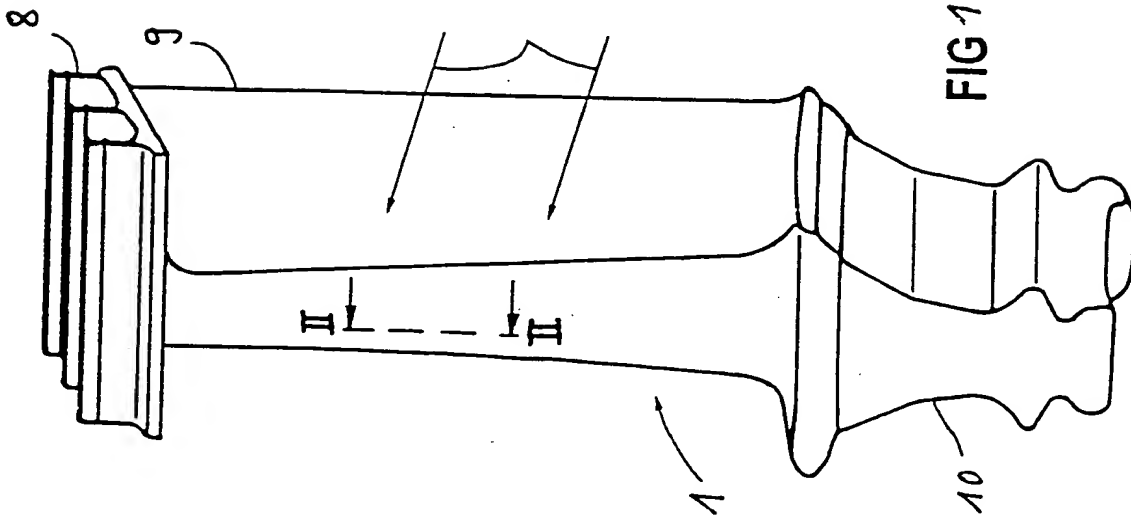
The described products of D1 do not have a bond coat. D1 does not mention anywhere the problem of thermal stresses occurring between the thermal barrier coating and the substrate, let alone in a coating system with a bond coat. In particular, D1 does not mention that a thermal barrier coating applied to the bond coat comprising an inner spinel is to be applied [grammatically incorrect German sentence]. Thus, a person

skilled in the art will not receive any suggestion from D1 regarding the solution of the technical problem, namely the avoidance of high thermal stresses between the substrate and the thermal barrier coating, which have different thermal expansion coefficients.

1.3 Document D2 discloses the production of a chromium spinel ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) coating (optionally containing  $\text{SiO}_2$ ) on high-grade steel substrates (cf. abstract; claims 1-4; examples). The product described does not have a bond coat. D2 is therefore not relevant to the claimed gas turbine components or the claimed coating process.

1.4 Document D3 discloses a gas turbine blade with a metallic superalloy substrate that has a MCrAlY bond coat and a thermal barrier coating. The thermal barrier coating comprises a columnar ceramic oxide and an anchoring layer consisting of a spinel, which preferably contains Al and Zr and is preferably applied by means of an electron beam PVD process (cf. abstract; page 5, lines 7-14; page 6, line 8 to page 7, line 21; page 11, line 1 to page 15, line 15; claims 1-15; figures 1-2).

The formulations of the present independent claims 1 and 4 **“whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), whereby the inner coating region has a spinel of the structural formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$  and/or  $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ”** are acceptable in view of Article 34(2)(b) PCT. The arguments of the applicant that this formulation can be derived from the passage on page 10, lines 18-37, are accepted. The applicant furthermore plausibly established that the formulation “coating region” of claims 1 and 4 imply with respect to the thermal barrier coating that only one thermal barrier coating is present. With this, the described embodiment of D3, which discloses a superalloy substrate with a MCrAlY bond coat and a spinel anchoring coat (with a maximum thickness of less than 25  $\mu\text{m}$ ) applied thereto and a thermal barrier coating of partially stabilized zirconium oxide applied to this spinel coating – based on which this “thermal barrier coating” in accordance with D3 can be considered to be formed of two layers – is excluded by the present claims 1 and 4 since this thermal barrier coating is to have only one layer. Thus the product described by D3 no longer falls under the



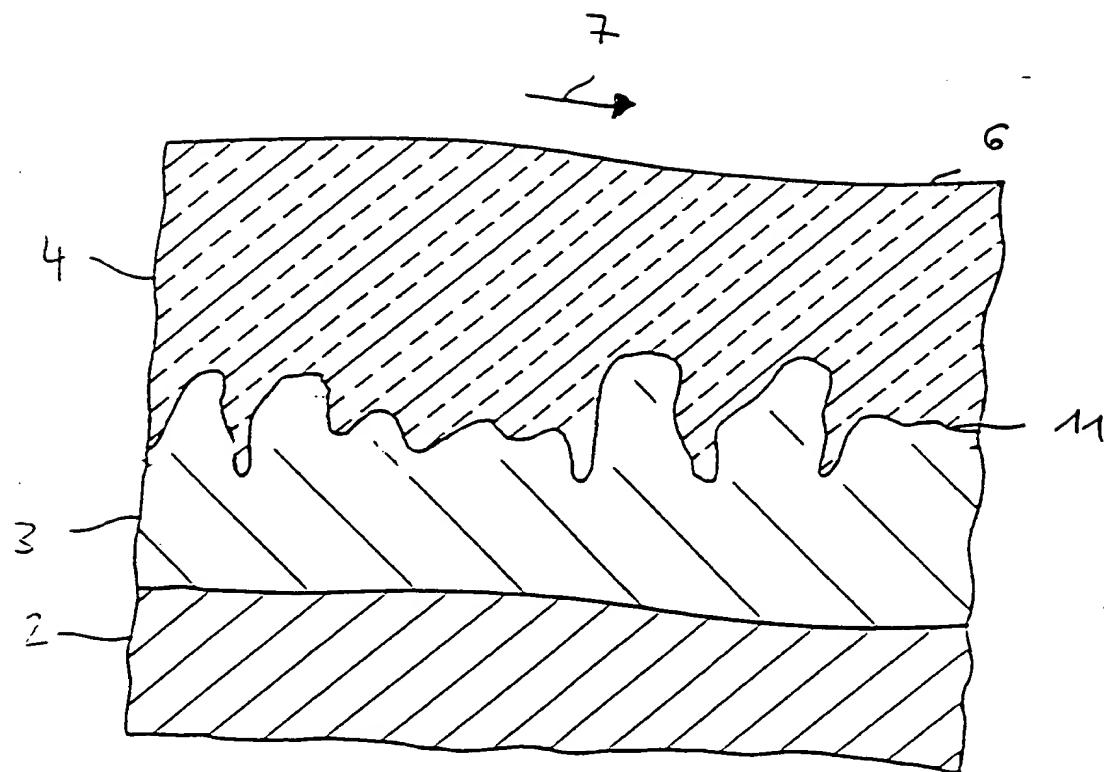


FIG 3

## Claims

1. Product (1), particularly a gas turbine component that can be exposed to a hot aggressive gas with a metallic basic body (2) having a ceramic barrier coating (4) bonded thereto, which has a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$ , where
- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
  - A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
  - B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.
2. Product (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium (chromium spinel), A represents nickel, cobalt or titanium, and X represents oxygen.
3. Product (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents magnesium, A titanium, and X oxygen.
4. Product (1), which is a gas turbine component and as such can be exposed to a hot aggressive gas, having a metallic basic body (2) with a ceramic thermal barrier coating (4) bonded thereto which has a spinel according to the structural formula

$AB_2X_4$  characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium, (chromium spinel), A represents magnesium, and X represents oxygen.

5     5.     Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the spinel is present as a mixture in the ternary system of the type  $AB_2X_4$ - $AX$ - $B_2X_3$ .

10     6.     Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the mixed oxide system with the spinel has an additional oxide or several additional oxides.

15     7.     Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the additional oxide is stabilized with yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) or another rare earth oxide.

[8. missing]

20     9.     Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that between basic body (2) and thermal barrier coating (4) a bond coat (3) forming a bonding oxide is disposed.

10.     Product (1) as claimed in Claim 9, characterized in that the bond coat (3) is an alloy comprising at least one of the elements of the spinel.

25     11.     Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that it is designed as a component of a thermal turbo machine, particularly a gas turbine.

30     12.     Product (1) as claimed in Claim 10, characterized in that it is designed as a turbine moving blade, a turbine stationary blade or a heat shield of a combustion chamber.

13. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal expansion coefficient  $\alpha$  of the spinel is between  $6 \cdot 10^{-6}/K$  and  $17 \cdot 10^{-6}/K$ .
- 5
14. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal conductivity of the spinel is between 1.0 W/mK and 4.0 W/mK.
15. Product (1) as claimed in one of the preceding claims, wherein the metallic  
10 basic body (4) has a nickel, cobalt and/or chromium-based super alloy.
16. Process for producing a thermal barrier coating on a gas turbine component with a metallic basic body, wherein a pre-reacted spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  is applied by means of plasma spraying or vapor deposition.



*NOT Page to Page*

09/530653

97P 8646P

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

PCT AMENDMENT - JANUARY 14, 2000

magnesium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten. B represents one or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

The thermal barrier coating is indirectly bonded to the basic body via a bond coat. Bonding is preferably effected via an oxide layer that is formed, for example, by oxidation of the bond coat. Bonding can also or additionally be effected through mechanical anchoring, e.g., through roughness of the basic body or the bond coat.

Such a thermal barrier coating particularly serves to prolong the life of products that are subjected to a hot gas, e.g. gas turbine components, blades and heat shields. It exhibits low thermal conductivity, a high melting point, and is chemically inert.

It should be noted that the compound  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (magnesium aluminate) is already frequently termed the spinel. The term spinel, as used in the invention, signifies the aforementioned group of compounds of the general formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . The term "spinel" is intended to mean the so-called normal spinels ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) as well as the "inverse" spinels ( $(\text{AB})_2\text{X}_4$ ). In addition to the conventional spinels, in which X represents oxygen, material systems where X represents selenium, tellurium or sulfur are also included. In the normal spinel type, the oxygen atoms form a nearly cubic-dense lattice, in the tetrahedral vacancies of which there are 8 A atoms and in the octahedral vacancies of which there are 16 B atoms. In contrast, in what is known as an inverse spinel, 8 B atoms are present in tetrahedral and the remaining 8 B atoms and the 8 A atoms in octahedral coordination.

14. Process for producing a thermal barrier coating (4) on a component (1) of a gas turbine with a metallic basic body that has a bond coat (3) applied thereto, whereby the bond coat (3) is disposed between the basic body (2) and the ceramic thermal barrier coating (4), and whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), in which

spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ , where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium, is applied to the component (1) by plasma spraying or by vapor deposition such that a spinel-containing inner coating region is formed.

## Beschreibung

Erzeugnis, insbesondere Bauteil einer Gasturbine, mit keramischer Wärmedämmschicht

5

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis, welches einem heißen, aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper, der eine ein Anbindungsoxid bildende Haftvermittlerschicht trägt und eine keramische Wärmedämmschicht aufweist.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin heißgasbeaufschlagte Bauteile in thermischen Maschinen, insbesondere in einer Gasturbine, die zum Schutz vor einem heißen aggressiven Gas mit einer Wärmedämmschicht versehen sind.

15 In der US-PS 4,585,481 ist eine Schutzschicht zum Schutz eines metallischen Substrats aus einer Superlegierung gegen Hochtemperatur-Oxidation und -Korrosion angegeben. Für die Schutzschichten findet eine MCrAlY-Legierung Anwendung. Diese Schutzschicht weist 5 bis 40% Chrom, 8 bis 35% Aluminium, 0,1  
20 bis 2% eines sauerstoffaktiven Elements aus der Gruppe IIIB des Periodensystems einschließlich der Lanthanide und Actinide sowie Mischungen davon, 0,1 bis 7% Silizium, 0,1 bis 3% Hafnium sowie einen Rest umfassend Nickel und/oder Kobalt angegeben (Die prozentualen Angaben beziehen sich auf Gewichts-  
25 prozent). Die entsprechenden Schutzschichten aus MCrAlY-Legierungen werden gemäß der US-PS 4,585,481 mittels eines Plasmaspritzverfahrens aufgebracht.

30 In der US-PS 4,321,310 ist eine Gasturbinenkomponente beschrieben, die einen Grundkörper aus einer Nickel-Basis-Superlegierung MAR-M-200 aufweist. Auf den Grundwerkstoff ist eine Schicht aus einer MCrAlY-Legierung, insbesondere einer NiCoCrAlY-Legierung mit 18% Chrom, 23% Kobalt, 12,5% Aluminium, 0,3% Yttrium und einem Rest aus Nickel aufgebracht.  
35 Diese Schicht aus der MCrAlY-Legierung weist eine polierte Oberfläche auf, auf die eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht ist. Auf diese Aluminiumoxidschicht ist eine keramische Wär-

medämmschicht aufgebracht, welche eine stengelförmige Struktur aufweist. Durch diese kolumnare Mikrostruktur der Wärmedämmschicht stehen die Kristallitsäulen senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers. Als keramischer Werkstoff wird stabilisiertes Zirkonoxid angegeben.

In der US-PS 5,236,787 ist angegeben, zwischen dem Grundkörper und einer keramischen Wärmedämmschicht eine Zwischenschicht einzubringen, die aus einer Metall-Keramik-Mischung besteht. Dadurch soll der metallische Anteil dieser Zwischenschicht zum Grundkörper hin zunehmen und zur Wärmedämmschicht abnehmen. Umgekehrt soll entsprechend der keramische Anteil in Nähe des Grundkörpers niedrig, in Nähe der Wärmedämmschicht hoch sein. Als Wärmedämmschicht wird ein durch Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid mit Anteilen von Ceroxid angegeben. Durch die Zwischenschicht soll eine Anpassung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen metallischem Grundkörper und keramischer Wärmedämmschicht erreicht werden.

Aus der EP 0 486 489 B1 ist eine korrosionsfeste Schutzbeschichtung für mittlere und hohe Temperaturen bis etwa 1050 °C für einen Gasturbinenteil aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Legierung angegeben. Die Schutzbeschichtung weist in Gewichtsprozent 25 bis 40% Nickel, 28 bis 32% Chrom, 7 bis 9% Aluminium, 1 bis 2% Silizium und 0,3 bis 1% wenigstens eines reaktiven Elementes der Seltenen Erden, mindestens 5% Kobalt sowie wahlweise 0 bis 15% wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Rhenium, Platin, Palladium, Zirkon, Mangan, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob, Eisen, Hafnium, Tantal auf. In einer konkreten Ausführungsform weist die Schutzbeschichtung die Elemente Nickel, Chrom, Aluminium, Silizium, Yttrium, und Rhenium in einem Bereich von 1 bis 15% sowie einen Rest aus Kobalt auf. Durch die Zugabe des Rheniums werden die Korrosionseigenschaften deutlich verbessert.

- Aus der WO 96/34128 A1 ist ein Erzeugnis, insbesondere eine Gasturbinenschaufel, bekannt, die ein metallisches Substrat aufweist. Auf das metallische Substrat ist ein Schutzschichtsystem aufgetragen, welches eine Haftschrift und eine Wärmedämmschicht umfaßt. Die Wärmedämmschicht besteht aus einem kolumnaren keramischen Oxid, insbesondere aus einem teilstabilisierten Zirkoniumoxid. Diese Wärmedämmschicht ist über eine Verankerungsschicht an das metallische Substrat angebunden. Die Verankerungsschicht wiederum ist über die Haftvermittlerschicht an das metallische Substrat, insbesondere eine Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung angebunden. Die Haftvermittlerschicht besteht aus einer MCrAlY-Legierung, wie sie beispielsweise in den US-Patenten 5,154,885; 5,268,238; 5,273,712 und 5,401,307 angegeben ist. Die Verankerungsschicht besteht ihrerseits aus einem Spinell, welches Aluminium und ein anderes metallisches Element umfaßt. Das weitere metallische Element ist vorzugsweise Zirkonium. Die Verankerungsschicht wird vorzugsweise über ein PVD-Verfahren, insbesondere ein Elektronenstrahl-PVD-Verfahren, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufgebracht. Während des Beschichtungsprozesses wird das metallische Substrat auf einer Temperatur von über 700 °C gehalten. Die Schichtdicke der Verankerungsschicht beträgt vorzugsweise unter 25 µm.
- In der WO 96/31293 A1 ist ein Schutzschichtsystem für eine Gasturbinenschaufel beschrieben, welches zum Schutz auf eine Superlegierungskomponente aufgebracht ist. Das Schutzschichtsystem umfaßt eine Wärmedämmschicht auf Zirkonoxidbasis. Auf diese auf Zirkonoxid basierende Wärmedämmschicht ist eine Verschleißschicht angebracht, die eine frühzeitige Beschädigung der Wärmedämmschicht verhindern soll. Ein solcher frühzeitiger Verschleiß der ungeschützten Wärmedämmschicht erfolgt bei Kontakt mit einem heißen aggressiven Gas, welches Oxide von Kalzium oder Magnesium enthält. Die Verschleißschicht weist eine Zusammensetzung auf, die mit den Oxiden in dem heißen aggressiven Gas reagiert, wodurch die Schmelztemperatur und Viskosität der Verschleißschicht erhöht wird. Die

Verschleißschicht weist hierfür beispielsweise Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Chromoxid sowie ein Spinell, beispielsweise Magnesium-Aluminium-Oxid auf.

- 5 In der US-PS 5,466,280 (entspricht der GB 2 286 977 A1) ist eine Zusammensetzung für eine anorganische Beschichtung beschrieben, welche Beschichtung auf einen niedrig legierten Stahl aufgebracht ist und eine Hochtemperaturbeständigkeit aufweist. Die Haupteigenschaft der Beschichtung liegt darin,  
10 daß durch eine Einbindung von Eisen in die Beschichtung eine Erhöhung der Korrosionsfestigkeit erreicht wird. Die Beschichtung entsteht durch eine Umwandlung von verschiedenen Metalloxiden, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminium-oxid, Eisenoxid und Kalziumoxid bei Temperaturen von oberhalb  
15 1000 °C in nicht näher spezifizierte Spinelle.

Aus der deutschen Patentanmeldung 15 83 971 ist eine feuerfeste Schutzschicht für metallurgische Öfen bekannt, welche Schutzschicht Spinell, nämlich  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , aufweist. Für einen  
20 elektrochemischen Meßfühler zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere Abgasen von Automobilverbrennungsmotoren, gibt die deutsche Patentschrift 37 37 215 einen Schutzüberzug an, der Spinell ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) enthält.

- 25 In der EP 0 684 322 A2 ist eine keramische Beschichtung auf Basis von  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  und/oder  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  angegeben, die insbesondere aus Forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) oder Cordierite ( $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_3$ ) besteht.

- 30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Erzeugnis, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, mit einem metallischen Grundkörper und einer darauf angeordneten Wärmedämmschicht anzugeben.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bisher eingesetzte keramische Wärmedämmschichten trotz Einsatzes von beispielsweise teilstabilisiertem Zirkonoxid einen thermischen  
35 Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, der nur etwa maximal 70%

- des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des eingesetzten metallischen Grundkörpers, insbesondere aus einer Superlegierung, besitzt. Durch den gegenüber dem metallischen Grundkörper geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid resultieren bei Beaufschlagung mit einem heißen Gas thermische Spannungen. Um bei wechselnder thermischer Belastung solchen resultierenden Spannungen entgegenzuwirken, ist eine dehnungstolerante Mikrostruktur der Wärmedämmschicht erforderlich, z.B. durch Einstellung einer entsprechenden Porosität oder einer stengelförmigen Struktur der Wärmedämmschicht. Bei einer Wärmedämmschicht auf Zirkonoxid-Basis erfolgt zudem ein Fortschreiten der Sinterung des Schichtmaterials im Betrieb eine Änderung der Mikrostruktur, ein Ausheilen der Porosität, ein Auftreten neuer Fehlstellen bzw. Risse, und gegebenenfalls ein Versagen der Wärmedämmschicht in thermischer und mechanischer Hinsicht. Zusätzlich können bei einer Wärmedämmschicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid mittels Stabilisatoren wie Yttriumoxid, Ceroxid oder Lanthanoxid Spannungen auftreten, die aus einer thermisch bedingten Phasenumwandlung (tetragonal in monoklin und kubisch) entstehen. Durch eine damit verbundene Volumenänderung ist eine maximale zulässige Oberflächentemperatur für Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid gegeben.
- 25 Durch Verwendung eines Spinells ist eine Wärmedämmschicht gegebenenfalls unter Berücksichtigung von Mischkristallbildung und Mikrostrukturmodifikation gegeben, die einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe chemische Stabilität, eine geringe Sinterneigung und eine hohe Phasenstabilität aufweist.

Erfindungsgemäß wird die auf ein Erzeugnis gerichtete Aufgabe dadurch gelöst, daß die Wärmedämmschicht ein Spinell der Zusammensetzung  $AB_2X_4$  aufweist, wobei X für Sauerstoff, Schwefel, Selen und/oder Tellur steht. A steht hierbei für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium,



Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram. B steht für ein oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium.

Die Wärmedämmschicht ist unmittelbar oder mittelbar durch eine Haftvermittlerschicht an den Grundkörper angebunden. Die Anbindung erfolgt vorzugsweise über eine Oxidschicht, welche z.B. durch Oxidation des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht gebildet ist. Die Anbindung kann auch oder zusätzlich über eine mechanische Verklammerung, z.B. durch eine Rauigkeit des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht, erfolgen.

Eine solche Wärmedämmschicht dient insbesondere der Verlängerung der Lebensdauer von heißgas-beaufschlagten Erzeugnissen, wie Bauteilen einer Gasturbine, Schaufeln und Hitzeschilde, und besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt sowie eine chemische Inertheit.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Verbindung  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Magnesiumaluminat) häufig bereits als das Spinell bezeichnet wird. Mit dem Ausdruck Spinell ist im Sinne der Erfindung die bereits oben aufgeführte Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{AB}_2\text{X}_4$  gemeint. Mit der Bezeichnung "Spinell" sind die sogenannten normalen Spinelle ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) sowie die "inversen" Spinelle ( $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ) gemeint. Neben den klassischen Spinellen, bei denen X für Sauerstoff steht, sind auch solche Stoffsysteme umfaßt, bei denen X für Selen, Tellur oder Schwefel steht. Beim normalen Spinell-Typus bilden die Sauerstoffatome annähernd ein kubisch-dichtes Gitter, in dessen Tetraederlücken sich 8 A-Atome und in dessen Oktaederlücken sich 16 B-Atome befinden. In den sogenannten inversen Spinells liegen dagegen 8 B-Atome in tetraedrischer, die übrigen 8 B-Atome sowie die 8 A-Atome in oktaedrischer Koordination vor.

Bevorzugt weist das Erzeugnis ein Spinell mit Sauerstoff auf. Hierbei steht A für ein metallisches Element mit der Wertigkeit  $2^+$  und B für ein metallisches Element der Wertigkeit  $3^+$  (sogen. 2-3-Spinelle). Bei dieser Klasse von Spinellen steht A vorzugsweise für Magnesium, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Titan, Kupfer, Cadmium und B für Aluminium, Eisen, Chrom, Vanadium.

- 10 Bevorzugt weist das Spinell Aluminium oder Chrom als B-Element und Magnesium, Nickel oder Kobalt als A-Element auf.

Ebenfalls bevorzugt weist die Wärmedämmschicht ein Spinell auf, bei dem B für Magnesium und A für Titan steht.

15

Neben den oben bereits angegebenen 2-3-Spinellen mit den Wertigkeiten  $A^{2+}$  und  $B^{3+}$  existieren weitere Spinelltypen mit anderen Wertigkeiten der Kationen, z.B. 1-6-Spinelle ( $WNa_2O_4$ ), 2-4-Spinelle (z.B.  $Fe_2TiO_4$ ). Neben den bereits genannten Elementen, die für das Symbol A stehen können, sind weiterhin Aluminium, Silizium, Titan und Wolfram einsetzbar. Mit B sind auch zusätzlich die Elemente Magnesium, Mangan, Gallium, Silizium, Natrium und Kalium umfaßt.

20

- 25 Die Wärmeleitfähigkeit eines bevorzugten Spinells liegt zwischen 1,0 W/mK und 5,0 W/mK. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt vorzugsweise zwischen  $6 \times 10^{-6}/K$  und  $12 \times 10^{-6}/K$  und der Schmelzpunkt bei über 1600 °C. Die angegebenen Wertebereiche für Ausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit
- 30 gelten für Körper aus einem ternären Oxid bei im fertigungstechnischen Sinne "idealer" Zellenstruktur, d.h. ohne gezielt eingebrachte Porositäten. Beispielsweise liegt bei  $MgAl_2O_4$  der Schmelzpunkt bei ca. 2100 °C, die Wärmeleitfähigkeit bei 4,0 W/mK bei 1945 °C und der thermische Ausdehnungskoeffizient bei 7,6 bis  $9,2 \times 10^{-6}/K$  bei Temperaturen zwischen 25 und
- 35 1200 °C. Für  $CoAl_2O_4$  liegt der Schmelzpunkt bei ca. 1955 °C, und der thermische Ausdehnungskoeffizient bei zwischen 7 bis

11 x 10<sup>-6</sup>/K bei Temperaturen zwischen 500 und 1500 °C. Für MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gilt ein Schmelzpunkt in der GröÙeordnung von 2400 °C, ein thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 6,5 und 7,6 x 10<sup>-6</sup>/K bei 25 bis 1200 °C und eine Wärmeleitfähigkeit [W/mK] von 1,4 im Bereich von 25 bis 300 °C. Für CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liegt der Schmelzpunkt oberhalb von 1600 °C und der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 7,5 bis 8,5 x 10<sup>-6</sup>/K bei 500 bis 1500 °C. Die Verbindung TiMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hat einen Schmelzpunkt von 1835 °C und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 6 bis 12 x 10<sup>-6</sup>/K im Bereich von 500 bis 1500 °C.

Vorzugsweise liegt das Spinell als eine Mischung im Dreistoffsystem der Art AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-AX-B<sub>2</sub>X<sub>3</sub> vor. Es ist ebenfalls möglich, daß ein metallisches Mischoxidsystem mit dem Spinell und einer weiteren Verbindung, insbesondere einem Oxid, vorliegt. Das Spinell oder ein als Mischung vorliegendes Spinell kann ein Oxid oder mehrere Oxide der Gruppe umfassend NiO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweisen. Dies kann auch dann der Fall sein, wenn die genannten Oxide nicht bereits Bestandteil des Spinells sind. Insbesondere können die genannten Oxide bei einem Aluminat- bzw. Chromatspinell vorhanden sein.

Weiterhin kann das Spinell oder ein aus einer Mischung bestehendes Spinell ein Oxid oder mehrere Oxide der Gruppe umfassend Magnesiumoxid (MgO), Zirkonoxid (ZrO<sub>2</sub>) und Hafniumoxid (HfO<sub>2</sub>) aufweisen. Dies kann bei solchen Spinellen, bei denen die Oxide MgO, ZrO<sub>2</sub> und HfO<sub>2</sub> nicht bereits Bestandteil des Dreistoffsystems oder des Spinells sind, der Fall sein, insbesondere bei einem Chromatspinell oder einem Aluminatspinell. Ein in dem Spinell vorhandenes Zirkonoxid oder Hafniumoxid ist insbesondere durch Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder ein anderes Oxid der Seltenen Erden teilweise oder voll stabilisiert. Unter einem Metall der Seltenen Erden wird hierbei abkürzend eines der Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan sowie die Lanthanide, wie Cer und Ytterbium verstanden. Weiterhin können auch Oxide der Actiniden zugemischt sein.

Die Haftvermittlerschicht weist vorzugsweise eine Legierung auf, welche zumindest ein Element des Spinells umfaßt. Durch eine zumindest teilweise Oxidation der Haftvermittlerschicht bildet sich mithin ein Oxid dieses auch in dem Spinell enthaltenen Elementes, beispielsweise Aluminium, Chrom, Kobalt oder andere, wodurch eine gute Haftung des Spinells an der Haftvermittlerschicht erfolgt. Die Haftvermittlerschicht ist vorzugsweise eine Legierung der Art MCrAlY, wobei M für ein Element oder mehrere Elemente aus der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel, Cr für Chrom, Al für Aluminium, Y für Yttrium steht oder ein reaktives Element der Seltenen Erden. Weiterhin kann die Haftvermittlerschicht, beispielsweise Rhenium, von 1 bis 15 Gew.-% aufweisen. Der Chromgehalt liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 3 bis 50%, insbesondere 12 bis 25%, der Aluminiumgehalt vorzugsweise zwischen 3 und 20%, insbesondere bei 5 bis 15%. Der Gehalt an Yttrium liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,3%.

Das Erzeugnis ist vorzugsweise ein Bauteil einer thermischen Strömungsmaschine, insbesondere einer Gasturbine. Insbesondere handelt es sich hierbei um eine Turbinenlaufschaufel, eine Turbinenleitschaufel oder ein Hitzeschild einer Brennkammer. Der metallische Grundkörper weist vorzugsweise eine Superlegierung auf Nickel-, Kobalt- und/oder Chrombasis auf. Es ist ebenfalls möglich, ein Bauteil eines Ofens oder ähnlichem mit einer Wärmedämmschicht aus einem Spinell zu versehen.

Der Vorteil der Spinelle liegt in einer hohen Toleranz gegenüber Verunreinigungen, z.B. durch Bildung von einfachen oder komplexen Mischkristallen bei Anwesenheit von Eisen, Aluminium, Nickel, Chrom oder anderen Metallen; einer guten Charakterisierung des Sinterverhaltens der hochschmelzenden Spinelle; eine im wesentlichen kubische Struktur mit einer daher quasi isotropen Wärmeausdehnung. Weiterhin weisen Spinelle eine gute chemische Resistenz, eine hohe Thermoschock-Beständigkeit und eine hohe Festigkeit auf. Selbst bei einem Über-

gang eines Spinells von seiner normalen Form in die inverse Form oder zumindest zum Teil in die inverse Form treten keine sprunghaften Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften auf. Der Übergang zwischen normalem und inversem Spinell kann somit als ein Ordnungs-Unordnungs-induzierter Phasenübergang zweiter Ordnung betrachtet werden, welcher für die Eigenschaften der Wärmedämmschicht keinen großen Einfluß ausübt.

- 5    Spinell kann somit als ein Ordnungs-Unordnungs-induzierter Phasenübergang zweiter Ordnung betrachtet werden, welcher für die Eigenschaften der Wärmedämmschicht keinen großen Einfluß ausübt.
- 10   Wärmedämmschichten mit einem Spinell lassen sich beispielsweise einfach durch Plasmaspritzen herstellen. Eine Wärmedämmschicht kann hierbei durch atmosphärisches Plasmaspritzen mit einer entsprechenden Porosität hergestellt werden. Alternativ ist ein Aufbringen der Wärmedämmschicht mittels eines Aufdampfverfahrens, z.B. Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens mit einer einstellbaren Stengelstruktur möglich.
- 15

- Vorzugsweise erfolgt die Aufbringung der Wärmedämmschicht durch atmosphärisches Plasmaspritzen, insbesondere mit einer vorgebbaren Porosität. Es ist ebenfalls möglich, das metallische Mischoxidsystem mittels eines geeigneten Aufdampfverfahrens, eines geeigneten PVD-Verfahrens (Physical Vapour Deposition), insbesondere eines reaktiven PVD-Verfahrens, aufzubringen. Bei Aufbringen der Wärmedämmschicht mittels eines Aufdampfverfahrens, z.B. eines Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens, wird, falls erforderlich, auch eine Stengelstruktur erreicht. Bei einem reaktiven PVD-Verfahren erfolgt eine Reaktion, insbesondere eine Umwandlung, der einzelnen Bestandteile eines ternären Oxides oder eines pseudoternären Oxides, erst während des Beschichtungsprozesses, insbesondere unmittelbar beim Auftreffen auf das Erzeugnis. Bei einem nicht reaktiven Aufdampfverfahren werden die bereits vorreagierten Produkte, insbesondere die ternären Oxide mit Perowskitstruktur, verdampft und scheiden sich wieder aus dem Dampf auf dem Erzeugnis ab. Die Verwendung vorreagierter Produkte ist insbesondere bei Anwendung eines Plasmaspritz-Verfahrens besonders vorteilhaft.
- 20
- 25
- 30
- 35

Die Herstellung (Synthese) der Spinelle, z.B.  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  kann durch das "Misch-Oxide-Verfahren" phasenrein erfolgen. Hierbei werden als Ausgangspulver die zugehörigen binären Oxide, wie beispielsweise  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  eingesetzt. Diese Pulver können unter Isopropanol homogenisiert, kaltisostatisch gepreßt, insbesondere bei einem Druck von 625 mPa, und anschließend bei 1500 °C an Luft 50 Stunden lang getempert werden mit einer Heizrate von 5 K/min.

Anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels wird das Erzeugnis mit der Wärmedämmschicht näher erläutert. Es zeigen:

FIG 1 eine perspektivische Darstellung einer Gasturbinenlaufschaufel und

FIG 2, 3 jeweils einen Ausschnitt eines Querschnitts durch die Turbinenschaufel analog Figur 1.

In Figur 1 ist ein Erzeugnis 1, hier eine Gasturbinenschaufel 1, mit einem metallischen Grundkörper 2 aus einer Nickelbasis-Kobaltbasis- oder Chrombasis-Superlegierung dargestellt. Die Gasturbinenschaufel 1 weist einen Schaufelfuß 10 zur Befestigung in einer nicht dargestellten Turbinenwelle, ein sich an den Schaufelfuß anschließendes Schaufelblatt 9 sowie ein das Schaufelblatt 9 begrenzendes Dichtband 8 auf. Zumindest an dem Schaufelblatt 9 ist die Gasturbinenschaufel 1 mit einer Haftvermittlerschicht 3 (siehe Figuren 2, 3) und einer darauf aufgetragenen Wärmedämmschicht 4 überzogen. Zwischen der Wärmedämmschicht 4 und der Haftvermittlerschicht 3 ist eine Oxidschicht 5 ausgebildet, die ein Oxid eines metallischen Elementes der Legierung der Haftvermittlerschicht 3 aufweist. Die Haftvermittlerschicht weist eine Legierung der Art  $\text{MCrAlY}$  auf, wobei M für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt, Nickel, Cr für Chrom, Al für Aluminium, Y für Yttrium oder ein Element der Seltenen

Erden steht. Die auf die Haftvermittlerschicht 3 aufgebrachte Wärmedämmschicht 4 weist ein Spinell gemäß der Strukturformel  $AB_2O_4$ , insbesondere ein 2-3-Spinell auf. Das 2-3-Spinell weist ein metallisches Element für B, insbesondere Chrom oder Aluminium, sowie ein weiteres metallisches Element A, insbesondere Magnesium, Nickel oder Kobalt, auf, z.B.  $MgAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ , oder  $TiMg_2O_4$ . Ein 2-3-Spinell kann weiterhin als ein Dreistoffsystem aus dem eigentlichen Spinell und einem jeweiligen Oxid eines 2-wertigen metallischen Elementes und eines 3-wertigen metallischen Elementes vorliegen. Zusätzlich kann dem Spinell oder dem eine Mischung enthaltenden Spinell ein weiteres Oxid, insbesondere  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  zugemischt sein. Über die Oxidschicht 5 und die Haftvermittlerschicht 3 ist eine gute Anbindung der Wärmedämmschicht 4 an den metallischen Grundkörper 2 gegeben.

In Figur 3 ist ein Schichtsystem analog zu Figur 2 dargestellt, bei dem auf den Grundkörper 2 eine Haftvermittlerschicht 3 und darauf die Wärmedämmschicht 4 aufgebracht ist. Die Haftvermittlerschicht 3 weist hierbei eine so raue Oberfläche auf, daß die Wärmedämmschicht 4 im wesentlichen ohne eine chemische Anbindung durch eine mechanische Verklammerung an die Haftvermittlerschicht 3 und damit an den Grundkörper 2 angebunden ist. Eine solche Rauigkeit einer Oberfläche 11 der Haftvermittlerschicht 3 kann bereits durch das Aufbringen der Haftvermittlerschicht 3, beispielsweise durch Vakuumspritzen, erfolgen. Eine unmittelbare Anbringung der Wärmedämmschicht 4 an den metallischen Grundkörper 2 kann hierbei auch durch eine entsprechende Rauigkeit des metallischen Grundkörpers 2 erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, zwischen der Haftvermittlerschicht 3 und der Wärmedämmschicht 4 eine zusätzliche Anbindungsschicht beispielsweise mit einem Aluminiumnitrid oder einem Chromnitrid aufzubringen.

Für eine gute und dauerhafte Anbindung auch bei einer Beaufschlagung des Erzeugnisses 1 mit einem heißen Gas 7 bei einem

Betrieb der nicht dargestellten Gasturbinenanlage wird durch einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Spinells, welcher nahe bei dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Superlegierung liegt, erreicht. Weiterhin trägt zu einer dauerhaften Anbindung bei, daß das Spinell eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt hat und keinen kritischen Phasenübergang bei den Temperaturen der Gasturbinenanlage von bis zu über 1250 °C an der Oberfläche 6 der Wärmedämmschicht 4 zeigt. Hierdurch wird selbst bei wechselnden thermischen Belastungen der Gasturbinenschaufeln 1 eine hohe Lebensdauer erreicht.



## Patentansprüche

1. Erzeugnis (1), insbesondere Bauteil einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem
  - 5 metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf angebundene keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, die einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  aufweist, wobei
    - X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
    - 10 - A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
    - B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom,
      - 15 Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht.
2. Erzeugnis (1) nach Anspruch 1,
  - dadurch gekennzeichnet, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für
    - 20 Nickel, Kobalt oder Titan und X für Sauerstoff steht.
3. Erzeugnis (1) nach Anspruch 1,
  - dadurch gekennzeichnet, daß B für Magnesium und A für Titan und X für Sauerstoff steht.
4. Erzeugnis (1), welches ein Bauteil einer Gasturbine ist und als solches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf
  - angebundene keramische Wärmedämmschicht (4), die einen Spinell gemäß der Strukturformel  $AB_2X_4$  aufweist,
    - 30 dadurch gekennzeichnet, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für Magnesium und X für Sauerstoff steht.
5. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  - 35 dadurch gekennzeichnet, daß das Spi-

nell als Mischung im Dreistoffsystem der Art  $AB_2X_4$ - $AX$ - $B_2X_3$  vorliegt.

6. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Mischoxidsystem mit dem Spinell ein weiteres Oxid oder mehrere weitere Oxide aufweist.
7. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das weitere Oxid mit Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) oder einem anderen Oxid der Seltenen Erden stabilisiert ist.
9. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zwischen Grundkörper (2) und Wärmedämmschicht (4) eine ein Anbin- dungsoxid bildende Haftvermittlerschicht (3) angeordnet ist.
10. Erzeugnis (1) nach Anspruch 9,  
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Haft- vermittlerschicht (3) eine Legierung umfassend zumindest ei- nes der Elemente des Spinells ist.
11. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
25 g e k e n n z e i c h n e t durch eine Ausgestaltung als Bauteil einer thermischen Strömungsmaschine, insbesondere ei- ner Gasturbine.
12. Erzeugnis (1) nach Anspruch 10,  
30 g e k e n n z e i c h n e t durch eine Ausgestaltung als Turbinenlaufschaukel, Turbinenleitschaukel oder Hitzeschild eine Brennkammer.
13. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
35 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der ther- mische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  des Spinells zwischen  $6 \cdot 10^{-6}/K$  und  $17 \cdot 10^{-6}/K$  beträgt.

14. Erzeugnis (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme-  
leitfähigkeit des Spinells zwischen 1,0 W/mK und 4,0 W/mK be-  
5 trägt.

15. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
bei dem der metallische Grundkörper (4) eine Superlegierung  
auf Basis von Nickel, Kobalt und/oder Chrom aufweist.

10

16. Verfahren zur Herstellung eine Wärmedämmschicht auf einem  
Bauteil einer Gasturbine mit einem metallischen Grundkörper,  
wobei mittels Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren  
ein vorreagiertes Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  aufge-  
15 bracht wird.

## Zusammenfassung

Erzeugnis, insbesondere Bauteil einer Gasturbine, mit keramischer Wärmedämmschicht

5

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis (1) welches einem heißen aggressiven Gas (7) aussetzbar ist, insbesondere eine Gasturbinenschaufel. Das Erzeugnis (1) weist einen metallischen Grundkörper (2) auf, der eine Wärmedämmschicht (4) besitzt, die einen Spinell der Zusammensetzung  $AB_2O_4$  aufweist.

10

FIG 2

09/530653

97P 8646P

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

PCT AMENDMENT - DECEMBER 16, 1999

17 15 12 99

526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

.2a

Aus der GB 745 257 A geht ein Verfahren zur Beschichtung eines Metalls oder eines anderen Materials mit stabilen Metalloxiden hervor. Als andere Materialien, welche als Substrat für eine Beschichtung Verwendung finden, werden keramische Materialien sowie Graphit angegeben. Dabei werden mittels thermischem Spritzen als Beschichtungsmaterial verschiedene Spinelle, z.B. Chromit  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Gahnit  $\text{ZuAl}_2\text{O}_4$ , Geikilit  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2$  und  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminatspinell) auf das Substrat aufgebracht. Mit dem Verfahren werden vorgenannte Mineralien beispielsweise auf Turbinenschaufeln von Flugzeugtriebwerken aufgespritzt.

GEÄNDERTES BLATT

## Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständiges Bauteil (1) einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebraachte Haftvermittlerschicht (3) und eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3) zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$  aufweist, und wobei
- 15 - X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
  - A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
  - 20 - B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht.

2. Bauteil (1) nach Anspruch 1,
- 25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für Nickel, Kobalt oder Titan und X für Sauerstoff steht.

3. Bauteil (1) nach Anspruch 1,
- 30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Magnesium und A für Titan und X für Sauerstoff steht.

4. Hochtemperaturbeständiges Bauteil (1) einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebraachte Haftvermittlerschicht (3) und eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3)
- 35

zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei  
5 der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$  aufweist,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für  
10 Magnesium und X für Sauerstoff steht.

5. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Spinell als Mischung im Dreistoffsystem der Art  $AB_2X_4$ - $AX$ - $B_2X_3$   
15 vorliegt.

6. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Mischoxidsystem mit dem Spinell ein weiteres Oxid oder mehrere  
20 weitere Oxide aufweist.

7. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das weitere Oxid mit Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) oder einem anderen Oxid der  
25 Seltenen Erden stabilisiert ist.

8. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zwischen Grundkörper (2) und Wärmedämmschicht (4) eine ein Anbin-  
30 dungsoxid bildende Haftvermittlerschicht (3) angeordnet ist.

9. Bauteil (1) nach Anspruch 8,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht (3) eine Legierung umfassend zumindest ei-  
35 nes der Elemente des Spinells ist.



10. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Ausgestaltung als Turbinenlaufschaufel, Turbinenleitschaufel oder Hitzeschild einer Brennkammer.

5

11. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  des Spinells zwischen  $6 \cdot 10^{-6}/K$  und  $17 \cdot 10^{-6}/K$  beträgt.

10

12. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeleitfähigkeit des Spinells zwischen  $1,0 \text{ W/mK}$  und  $4,0 \text{ W/mK}$  beträgt.

15

13. Bauteil (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der metallische Grundkörper (4) eine Superlegierung auf Basis von Nickel, Kobalt und/oder Chrom aufweist.

- 20 14. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht (4) auf einem Bauteil (1) einer Gasturbine mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebrachte Haftvermittlerschicht (3) aufweist, bei dem
- Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$ , wobei
- 25 - X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
- 30 - B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht, mittels Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren auf das Bauteil (1) aufgebracht wird.

Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram. B steht für ein oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium.

Die Wärmedämmschicht ist mittelbar durch eine Haftvermittlerschicht an den Grundkörper angebunden. Die Anbindung erfolgt vorzugsweise über eine Oxidschicht, welche z.B. durch Oxidation der Haftvermittlerschicht gebildet ist. Die Anbindung kann auch oder zusätzlich über eine mechanische Verklammerung, z.B. durch eine Rauigkeit des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht, erfolgen.

Eine solche Wärmedämmschicht dient insbesondere der Verlängerung der Lebensdauer von heißgas-beaufschlagten Erzeugnissen, wie Bauteilen einer Gasturbine, Schaufeln und Hitzeschilde, und besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt sowie eine chemische Inertheit.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Verbindung  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Magnesiumaluminat) häufig bereits als das Spinell bezeichnet wird. Mit dem Ausdruck Spinell ist im Sinne der Erfindung die bereits oben aufgeführte Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{AB}_2\text{X}_4$  gemeint. Mit der Bezeichnung "Spinell" sind die sogenannten normalen Spinelle ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) sowie die "inversen" Spinelle ( $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ) gemeint. Neben den klassischen Spinellen, bei denen X für Sauerstoff steht, sind auch solche Stoffsysteme umfaßt, bei denen X für Selen, Tellur oder Schwefel steht. Beim normalen Spinell-Typus bilden die Sauerstoffatome annähernd ein kubisch-dichtes Gitter, in dessen Tetraederlücken sich 8 A-Atome und in dessen Oktaederlücken sich 16 B-Atome befinden. In den sogenannten inversen Spinellen liegen dagegen 8 B-Atome in tetraedrischer, die übrigen 8 B-Atome sowie die 8 A-Atome in oktaedrischer Koordination vor.

16b

14. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht (4) auf einem Bauteil (1) einer Gasturbine mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebraachte Haftvermittlerschicht (3) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3) zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, bei dem

Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$ , wobei

- X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
- B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht, mittels Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren so auf das Bauteil (1) aufgebracht wird, daß ein spinellenthaltender innerer Schichtbereich gebildet wird.

GEÄNDERTES BLATT

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference GR 97P 8646 P	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE98/03207	International filing date (day/month/year) 03 November 1998 (03.11.98)	Priority date (day/month/year) 03 November 1997 (03.11.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 30/00		
Applicant SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>6</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 31 May 1999 (31.05.99)	Date of completion of this report 27 January 2000 (27.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE98/03207

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-5,7-13, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
pages 2a, filed with the letter of 13 December 1999 (13.12.1999),  
pages 6, filed with the letter of 11 January 2000 (11.01.2000).
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-13, filed with the letter of 13 December 1999 (13.12.1999),  
Nos. 14, filed with the letter of 11 January 2000 (11.01.2000).
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/2,2/2, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 15-16
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The international search report citations are considered relevant as follows:

D1: GB-A-745 257  
D2: US-A-5 520 751  
D3: WO-A-96/34128  
D4: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 015, No. 505 (M-1194), 20 December 1991 & JP-A-03 221 444  
D5: US-A-5 037 070  
D6: EP-A-0 608 081  
D7: WO-A-96/31293.

1.1 The present Claims 1-13 are interpreted as product claims "per se". This means that the subjects of these claims must be novel and inventive whatever their intended use or production process. Consequently, any document that discloses this claimed subject matter should be considered prejudicial to its novelty, even if produced by another process or used for another purpose.

1.2 Document D1 discloses the thermal spraying of a wide variety of spinels, for example chromite  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , geikielite  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$  and  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , on metallic substrates (for

example, also aircraft turbine blades) onto which said minerals are sprayed (cf. page 1, lines 22-36 and lines 81-94; page 2, line 57, to page 3, line 89; page 4, lines 17-28; Claims 1-3 and 6).

The products described in D1 do not comprise a bonding layer. D1 does not mention anywhere the problem due to thermal stresses between the heat-insulating layer and the substrate, not to speak of a layer system comprising a bonding layer. In particular, D1 does not mention applying a layer containing an inner spinel to the heat-insulating layer applied to the bonding layer. D1 therefore does not give a person skilled in the art any indication of the solution to the stated technical problem, namely the avoidance of high thermal stresses between the substrate and the heat-insulating layer, which have different coefficients of thermal expansion.

1.3 Document D2 discloses the production of a chromium spinel ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) film (optionally containing  $\text{SiO}_2$ ) on stainless steel substrates (cf. the abstract; Claims 1-4; examples). The product described does not comprise a bonding layer. Consequently, D2 is not relevant to the claimed gas turbine parts or to the claimed coating process.

1.4 Document D3 discloses a gas turbine blade with a metallic superalloy substrate comprising an MCrAlY bonding layer and a heat-insulating layer. The heat-insulating layer comprises a columnar ceramic oxide and an anchoring layer composed of a spinel which preferably contains Al and Zr and is preferably applied by an electron-beam PVD process (cf. the abstract; page 5, lines 7-14; page 6, line 8, to page 7, line 21; page 11, line 1, to page 15, line 15; Claims 1-15; Figures 1-2).

The formulation of the present independent Claims 1 and 4, "in which the ceramic heat-insulating layer (4) comprises an inner layer region facing the bonding layer (3) and an outer layer region facing away from the bonding layer (3), the inner layer region comprising a spinel of structural formulae  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ ", is acceptable under PCT Article 34(2)(b). The applicants' arguments that this formulation can be derived from the passage on page 10, lines 18-37, are accepted. Moreover, the applicants have convincingly demonstrated that the expression "layer region", used in Claims 1 and 4 to denote the heat-insulating layer, implies that there is only one heat-insulating layer. Since the heat-insulating layer should comprise only one layer, the embodiment described in D3, in which a superalloy substrate is coated with an MCrAlY bonding layer to which a spinel anchoring layer (with a maximum thickness of less than 25  $\mu\text{m}$ ) is applied, and with a heat-insulating layer composed of partially stabilised zirconium oxide applied to said spinel layer, it being possible to consider the "heat-insulating layer" as per D3 as comprising two layers, is excluded from the present Claims 1 and 4. The product described by D3 therefore no longer falls under the formulations of Claims 1, 4 and 14 and is no longer apt to suggest the subjects of these claims.

1.5 Document D4 discloses a non-metallic substrate with a multiple coating containing an intermediate spinel layer composed of SiC and  $Al_2O_3 \cdot MgO$  (cf. the abstract). D4 is therefore not relevant to the present application.

1.6 Document D5 discloses melt containers made of an intermetallic Ni-based master alloy composed mainly of Ni, Al and Cr, in particular IC 218 (cf. the abstract; column



4, lines 42-55), coated with an oxide layer having a spinel layer of structure  $\text{NiM}_2\text{O}_4$ , in which M stands for Al or Cr (cf. column 4, lines 8-30; column 5, lines 23-30; examples; Claims 1-2). The product described in D5 is therefore no longer particularly relevant to gas turbine parts or their production according to the present application.

1.7 Document D6 discloses the CVD coating of a stainless steel plate with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel without a bonding layer (cf. Example 6). D6 is therefore no longer particularly relevant to the present application.

1.8 Document D7 (cf. page 3, line 25, to page 4, line 23), which is cited in the description of the present application, discloses a gas turbine blade with a  $\text{ZrO}_2$ -based heat-insulating layer and a further wear-resistant layer containing a further magnesium-aluminium-oxide spinel, which can be applied by air plasma spraying, for example (cf. Claims 1, 6, 12 and 15-22; page 7, lines 25-30; page 8, lines 19-24). D7 does not disclose a single heat-insulating layer, especially with a layer region located on the side of the bonding layer and containing a spinel.

Since the present formulation of the claims excludes a further ceramic layer, which of course acts or may also act as a heat-insulating layer, the product described in D7 no longer falls under the formulations of Claims 1, 4 and 14, nor is it any longer apt to suggest the subject of these claims.

1.9 It follows from the above that Claims 1-14 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3). The industrial applicability of the claimed spinel-coated parts and of the claimed coating process is obvious.

formulations of claims 1, 4 and 14 and is also no longer suitable to render obvious the subjects of these claims.

1.5 Document D4 discloses a non-metallic substrate with a multi-layer coating comprising a spinel interlayer of SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  (cf. abstract). D4 is therefore not relevant to the present application.

1.6 Document D5 discloses a melt containment apparatus of a nickel-based intermetallic alloy composed predominantly of Ni and Al and Cr, particularly IC 218 (cf. abstract; column 4, lines 42-55), which is coated with an oxide layer that has a spinel layer of the structure  $\text{NiM}_2\text{O}_4$ , where  $\text{M} = \text{Al}$  or  $\text{Cr}$  (cf. column 4, lines 8-30; column 5, lines 23-30; examples; claims 1-2). The product described in D5 is thus no longer particularly relevant to gas turbine components or their production according to the application in its present form.

1.7 Document D6 discloses CVD coating of a high-grade steel sheet with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel without a bond coat (cf. example 6). D6 is thus no longer particularly relevant to the present application.

1.8 Document D7 cited in the description of the present application (cf. page 3, line 25 to page 4, line 23) discloses a gas turbine blade with a  $\text{ZrO}_2$  based thermal barrier coating with an additional magnesium-aluminum-oxide spinel containing wear coat that can be applied, e.g., by air plasma spraying (cf. claims 1, 6, 12, 15-22; page 7, lines 25-20; page 8, lines 19-24). D7 does not disclose an individual thermal barrier coating, particularly not one with a spinel-containing coating region located on the side of the bond coat.

Since the current formulation of the claims excludes an additional ceramic coating – which of course also acts or can act as a thermal barrier coating – the product described by D7 no longer falls under the formulations of claims 1, 4 and 14 and is thus also no longer suitable to render obvious the subjects of these claims.

1.9 Based on the above, claims 1 – 14 satisfy the requirements of Article 33(2) and (3) PCT. The industrial applicability of the claimed spinel-coated component or the claimed coating process is obvious.

GB 745 257 A discloses a process for coating a metal or another material with stable metal oxides. The other materials indicated, which may be used as a substrate for a coating, are ceramic materials and graphite. Various spinels, e.g., chromite  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , geikielite  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2$  and  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminate spinel) are applied as the coating material to the substrate by means of thermal spraying. With this process, the aforementioned minerals are sprayed, for example, onto the turbine blades of aircraft engines.

## Claims

1. High-temperature resistant component (1) of a gas turbine that can be exposed to a hot aggressive gas with a metallic basic body (2) having a bond coat (3) and a ceramic barrier coating (4) applied thereto, whereby the bond coat (3) is disposed between the basic body (2) and the ceramic thermal barrier coating (4), and whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), whereby the inner coating region has a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ , and where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

2. Component (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium (chromium spinel), A represents nickel, cobalt or titanium, and X represents oxygen.

3. Component (1) as claimed in Claim 1, characterized in that B represents magnesium, A titanium, and X represents oxygen.

4. High-temperature resistant component (1) of a gas turbine that can be exposed to a hot aggressive gas with a metallic basic body (2) having a bond

coat (3) and a ceramic barrier coating (4) applied thereto, whereby the bond coat (3) is disposed between the basic body (2) and the ceramic thermal barrier coating (4), and whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), whereby the inner coating region has a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ , characterized in that B represents aluminum (aluminate spinel) or chromium, (chromium spinel), A represents magnesium, and X represents oxygen.

5. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the spinel is present as a mixture in the ternary system of the type  $AB_2X_4$ - $AX$ - $B_2X_3$ .

6. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the mixed oxide system with the spinel has an additional oxide or several additional oxides.

7. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the additional oxide is stabilized with yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) or another rare earth oxide.

8. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that between basic body (2) and thermal barrier coating (4) a bond coat (3) forming a bonding oxide is disposed.

9. Component (1) as claimed in Claim 8, characterized in that the bond coat (3) is an alloy comprising at least one of the elements of the spinel.

10. Component (1) as claimed in one of the preceding claims,

characterized in that it is designed as a turbine moving blade, a turbine stationary blade or a heat shield of a combustion chamber.

11. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal expansion coefficient  $\alpha$  of the spinel is between  $6 \cdot 10^{-6}/K$  and  $17 \cdot 10^{-6}/K$ .

12. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the thermal conductivity of the spinel is between 1.0 W/mK and 4.0 W/mK.

13. Component (1) as claimed in one of the preceding claims, wherein the metallic basic body (4) has a nickel-, cobalt- and/or chromium-based super alloy.

14. Process for producing a thermal barrier coating (4) on a component (1) of a gas turbine with a metallic basic body that has a bond coat (3) applied thereto, wherein a spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ , where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium, is applied to the component (1) by plasma spraying or by vapor deposition.

magnesium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten. B represents one or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium.

The thermal barrier coating is indirectly bonded to the basic body via a bond coat. Bonding is preferably effected via an oxide layer that is formed, for example, by oxidation of the bond coat. Bonding can also or additionally be effected through mechanical anchoring, e.g., through roughness of the basic body or the bond coat.

Such a thermal barrier coating particularly serves to prolong the life of products that are subjected to a hot gas, e.g. gas turbine components, blades and heat shields. It exhibits low thermal conductivity, a high melting point, and is chemically inert.

It should be noted that the compound  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (magnesium aluminate) is already frequently termed the spinel. The term spinel, as used in the invention, signifies the aforementioned group of compounds of the general formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . The term "spinel" is intended to mean the so-called normal spinels ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) as well as the "inverse" spinels ( $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ). In addition to the conventional spinels, in which X represents oxygen, material systems where X represents selenium, tellurium or sulfur are also included. In the normal spinel type, the oxygen atoms form a nearly cubic-dense lattice, in the tetrahedral vacancies of which there are 8 A atoms and in the octahedral vacancies of which there are 16 B atoms. In contrast, in what is known as an inverse spinel, 8 B atoms are present in tetrahedral and the remaining 8 B atoms and the 8 A atoms in octahedral coordination.



14. Process for producing a thermal barrier coating (4) on a component (1) of a gas turbine with a metallic basic body that has a bond coat (3) applied thereto, whereby the bond coat (3) is disposed between the basic body (2) and the ceramic thermal barrier coating (4), and whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), in which spinel of the structural formula  $AB_2X_4$  and/or  $B(AB)_2X_4$ , where

- X represents an element or several elements of the group comprising oxygen, sulfur, selenium and tellurium,
- A represents an element or several elements of the group comprising aluminum, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium, silicon, titanium and tungsten, and
- B represents an element or several elements of the group comprising aluminum, magnesium, manganese, iron, vanadium, chromium, gallium, silicon, titanium, sodium and potassium, is applied to the component (1) by plasma spraying or by vapor deposition such that a spinel-containing inner coating region is formed.

09/530653  
526 Rec'd PCT/PTO 03 MAY 2000

97P 8646P

**ANNEX TO INTERNATIONAL EXAMINATION REPORT**

1. Section V:

The documents of the International Search Report are considered relevant as follows:

D1 = GB-A-745 257 ✓

D2 = US-A-5 520 751 ✓

D3 = WO-A-9 634 128 ✓

D4 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 015, No. 505 (M-1194), December 20, 1991 & JP-A-03 221 444 ✓

D5 = US-A-5 037 070 ✓

D6 = EP-A-0 608 081 ✓

D7 = WO-A-9 631 293

1.1 The present claims 1 – 13 are interpreted as product claims “per se.” This means that the subjects of these claims must be novel and must involve an inventive step, irrespective of their intended use or their manufacturing process. Thus, each document disclosing such a claimed subject must be considered to be detrimental to the novelty of this subject – even if this subject was produced by means of a different process or is used for a different purpose.

1.2 Document D1 discloses thermal spraying of different spinels, e.g., chromite  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , gahnite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , geikielite  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$  and  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  onto metallic substrates (including, e.g., turbine blades of aircraft turbine blades [sic]), with the aforementioned minerals being sprayed on (cf. page 1, lines 22-36 and lines 81-94; page 2, line 57 to page 3, line 89; page 4, lines 17-28; claims 1-3 and 6).

The described products of D1 do not have a bond coat. D1 does not mention anywhere the problem of thermal stresses occurring between the thermal barrier coating and the substrate, let alone in a coating system with a bond coat. In particular, D1 does not mention that a thermal barrier coating applied to the bond coat comprising an inner spinel is to be applied [grammatically incorrect German sentence]. Thus, a person skilled in the

art will not receive any suggestion from D1 regarding the solution of the technical problem, namely the avoidance of high thermal stresses between the substrate and the thermal barrier coating, which have different thermal expansion coefficients.

1.3 Document D2 discloses the production of a chromium spinel ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) coating (optionally containing  $\text{SiO}_2$ ) on high-grade steel substrates (cf. abstract; claims 1-4; examples). The product described does not have a bond coat. D2 is therefore not relevant to the claimed gas turbine components or the claimed coating process.

1.4 Document D3 discloses a gas turbine blade with a metallic superalloy substrate that has a MCrAlY bond coat and a thermal barrier coating. The thermal barrier coating comprises a columnar ceramic oxide and an anchoring layer consisting of a spinel, which preferably contains Al and Zr and is preferably applied by means of an electron beam PVD process (cf. abstract; page 5, lines 7-14; page 6, line 8 to page 7, line 21; page 11, line 1 to page 15, line 15; claims 1-15; figures 1-2).

The formulations of the present independent claims 1 and 4 “**whereby the ceramic thermal barrier coating (4) comprises an inner coating region facing the bond coat (3) and an outer coating region facing away from the bond coat (3), whereby the inner coating region has a spinel of the structural formula  $\text{AB}_2\text{X}_4$  and/or  $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$** ” are acceptable in view of Article 34(2)(b) PCT. The arguments of the applicant that this formulation can be derived from the passage on page 10, lines 18-37, are accepted. The applicant furthermore plausibly established that the formulation “coating region” of claims 1 and 4 imply with respect to the thermal barrier coating that only one thermal barrier coating is present. With this, the described embodiment of D3, which discloses a superalloy substrate with a MCrAlY bond coat and a spinel anchoring coat (with a maximum thickness of less than  $25\text{ }\mu\text{m}$ ) applied thereto and a thermal barrier coating of partially stabilized zirconium oxide applied to this spinel coating – based on which this “thermal barrier coating” in accordance with D3 can be considered to be formed of two layers – is excluded by the present claims 1 and 4 since this thermal barrier coating is to have only one layer. Thus the product described by D3 no longer falls under the

formulations of claims 1, 4 and 14 and is also no longer suitable to render obvious the subjects of these claims.

1.5 Document D4 discloses a non-metallic substrate with a multi-layer coating comprising a spinel interlayer of SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  (cf. abstract). D4 is therefore not relevant to the present application.

1.6 Document D5 discloses a melt containment apparatus of a nickel-based intermetallic alloy composed predominantly of Ni and Al and Cr, particularly IC 218 (cf. abstract; column 4, lines 42-55), which is coated with an oxide layer that has a spinel layer of the structure  $\text{NiM}_2\text{O}_4$ , where  $\text{M} = \text{Al}$  or  $\text{Cr}$  (cf. column 4, lines 8-30; column 5, lines 23-30; examples; claims 1-2). The product described in D5 is thus no longer particularly relevant to gas turbine components or their production according to the application in its present form.

1.7 Document D6 discloses CVD coating of a high-grade steel sheet with  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel without a bond coat (cf. example 6). D6 is thus no longer particularly relevant to the present application.

1.8 Document D7 cited in the description of the present application (cf. page 3, line 25 to page 4, line 23) discloses a gas turbine blade with a  $\text{ZrO}_2$  based thermal barrier coating with an additional magnesium-aluminum-oxide spinel containing wear coat that can be applied, e.g., by air plasma spraying (cf. claims 1, 6, 12, 15-22; page 7, lines 25-20; page 8, lines 19-24). D7 does not disclose an individual thermal barrier coating, particularly not one with a spinel-containing coating region located on the side of the bond coat.

Since the current formulation of the claims excludes an additional ceramic coating – which of course also acts or can act as a thermal barrier coating – the product described by D7 no longer falls under the formulations of claims 1, 4 and 14 and is thus also no longer suitable to render obvious the subjects of these claims.

97P 8646P

1.9 Based on the above, claims 1 – 14 satisfy the requirements of Article 33(2) and (3) PCT. The industrial applicability of the claimed spinel-coated component or the claimed coating process is obvious.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 31 JAN 2000

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



47

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts GR 97P 8646 P	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/03207	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/11/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 03/11/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C30/00		
Anmelder SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 6 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  31/05/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  27. 01. 00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Hahn, H  Tel. Nr. +49 89 2399 8450  

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/03207

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-5,7-13	ursprüngliche Fassung			
2a	eingegangen am	16/12/1999	mit Schreiben vom	13/12/1999
6	eingegangen am	14/01/2000	mit Schreiben vom	11/01/2000

### Patentansprüche, Nr.:

1-13	eingegangen am	16/12/1999	mit Schreiben vom	13/12/1999
14	eingegangen am	14/01/2000	mit Schreiben vom	11/01/2000

### Zeichnungen, Blätter:

1/2,2/2	ursprüngliche Fassung
---------	-----------------------

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- |                                     |               |         |       |
|-------------------------------------|---------------|---------|-------|
| <input type="checkbox"/>            | Beschreibung, | Seiten: |       |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Ansprüche,    | Nr.:    | 15-16 |
| <input type="checkbox"/>            | Zeichnungen,  | Blatt:  |       |

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:



# **INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/03207

---

## **V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

### **1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

### **2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**1. Sektion V:**

Die Dokumente des Internationalen Recherchenberichtes werden wie folgt als relevant betrachtet:

D1 = GB-A-745 257

D2 = US-A-5 520 751

D3 = WO-A-9 634 128

D4 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 505 (M-1194), 20. Dezember 1991 & JP-A-03 221 444

D5 = US-A-5 037 070

D6 = EP-A-0 608 081

D7 = WO-A-9 631 293

1.1 Die vorliegenden Ansprüche 1-13 werden als Produktansprüche "per se" interpretiert. Das bedeutet, daß die Gegenstände dieser Ansprüche neu und erfindend sein müssen, unabhängig von ihrer beabsichtigten Verwendung oder ihrem Herstellungsverfahren. Daher ist jedes Dokument, das einen solchen beanspruchten Gegenstand offenbart, als neuheitsschädlich für diesen Gegenstand zu betrachten - sogar, wenn dieser Gegenstand nach einem anderen Verfahren hergestellt wurde oder für einen anderen Zweck verwendet wird.

1.2 Dokument D1 offenbart das thermische Spritzen von verschiedensten Spinellen, z.B. Chromit  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Gahnit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , Geikielit  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$  und  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  auf metallische Substrate (z.B. auch Turbinenblätter von Flugzeugturbinenblättern), wobei die vorgenannten Mineralien aufgespritzt werden (vgl. Seite 1, Zeilen 22-36 und Zeilen 81-94; Seite 2, Zeile 57 bis Seite 3, Zeile 89; Seite 4, Zeilen 17-28; Ansprüche 1-3 und 6).

Die beschriebenen Erzeugnisse von D1 weisen keine Haftvermittlerschicht auf. D1 nennt nirgends die Problematik thermischer Spannungen zwischen der Wärmedämmschicht und dem Substrat, geschweige bei einem Schichtsystem mit einer Haftvermittlerschicht. Insbesondere erwähnt D1 nicht, daß eine auf die Haftvermittlerschicht aufgebrachte Wärmedämmschicht einen Schichtbereich enthaltend ein inneres Spinell aufzubringen. Somit kann der Fachmann von D1 auch

keinerlei Anregung zur Lösung der gestellten technischen Aufgabe, nämlich der Vermeidung hoher thermischer Spannungen zwischen dem Substrat bzw. der Wärmedämmschicht, die unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

1.3 Dokument D2 offenbart die Herstellung einer Chromspinell ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) Schicht (optional  $\text{SiO}_2$  enthaltend) auf Edelstahlsubstraten (vgl. Zusammenfassung; Ansprüche 1-4; Beispiele). Das beschriebene Produkt weist keine Haftvermittlerschicht auf. D2 ist daher weder für die beanspruchten Gasturbinenbauteile noch für das beanspruchte Beschichtungsverfahren relevant.

1.4 Dokument D3 offenbart eine Gasturbinenschaufel mit einem metallischen Superlegierungssubstrat, das eine MCrAlY-Haftschrift und eine Wärmedämmschicht aufweist. Die Wärmedämmschicht umfaßt ein kolumnares keramisches Oxid und eine Verankerungsschicht bestehend aus einem Spinell, welches bevorzugt Al und Zr enthält und bevorzugt mittels Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens aufgebracht wird (vgl. Zusammenfassung; Seite 5, Zeilen 7-14; Seite 6, Zeile 8 bis Seite 7, Zeile 21; Seite 11, Zeile 1 bis Seite 15, Zeile 15; Ansprüche 1-15; Figuren 1-2).

Die Formulierungen der vorliegenden unabhängigen Ansprüche 1 und 4 **"wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $\text{AB}_2\text{X}_4$  und/oder  $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$  aufweist"** sind im Hinblick auf Artikel 34(2)(b) PCT akzeptabel. Die Argumente der Anmelderin, daß diese Formulierung von der Passage auf Seite 10, Zeilen 18-37 herleitbar ist, werden akzeptiert. Des weiteren wurde von der Anmelderin glaubhaft gemacht, daß die Formulierungen "Schichtbereich" der Ansprüche 1 und 4 im Hinblick auf die Wärmedämmschicht implizieren, daß nur eine Wärmedämmschicht vorliegt. Damit ist die beschriebene Ausführungsform der D3, welche ein Superlegierungssubstrat mit einer MCrAlY-Haftschrift und einer darauf aufgetragenen Spinell-Verankerungsschicht (mit einer Maximaldicke von kleiner 25  $\mu\text{m}$ ) sowie einer auf diese Spinellschicht aufgetragenen Wärmedämmschicht von teilweise stabilisierten Zirkonoxid offenbart - womit diese "Wärmedämmschicht" gemäß D3 so betrachtet werden kann, als ob sie aus zwei Schichten gebildet ist - von den vorliegenden Ansprüchen 1 und 4

ausgeschlossen, da diese Wärmedämmschicht nur eine Schicht aufweisen soll. Somit fällt das von D3 beschriebene Erzeugnis nicht mehr unter die Formulierungen der Ansprüche 1, 4 und 14 und ist auch nicht mehr geeignet, die Gegenstände dieser Ansprüche nahezulegen.

1.5 Dokument D4 offenbart ein nicht-metallisches Substrat mit einer Mehrfachbeschichtung beinhaltend eine aus SiC und  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  bestehende Spinell-Zwischenschicht (vgl. Zusammenfassung). Daher ist D4 nicht relevant für die vorliegende Anmeldung.

1.6 Dokument D5 offenbart Schmelzbehälter aus einer intermetallischen Ni-Basislegierung überwiegend aus Ni und Al und Cr, insbesondere IC 218 (vgl. Zusammenfassung; Spalte 4, Zeilen 42-55), der mit einer Oxidschicht überzogen wird, welche eine Spinellschicht der Struktur  $\text{NiM}_2\text{O}_4$ , mit  $\text{M} = \text{Al}$  oder  $\text{Cr}$ , aufweist (vgl. Spalte 4, Zeilen 8-30; Spalte 5, Zeilen 23-30; Beispiele; Ansprüche 1-2). Das beschriebene Erzeugnis gemäß D5 ist somit nicht mehr besonders relevant für Gasturbinenbauteile bzw. deren Herstellung gemäß der nunmehr vorliegenden Anmeldung.

1.7 Dokument D6 offenbart das CVD Beschichten eines Edelstahlblechs mit  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell ohne einer Haftvermittlerschicht (vgl. Beispiel 6). D6 ist damit nicht mehr besonders relevant für die vorliegende Anmeldung.

1.8 Das in der Beschreibung vorliegender Anmeldung zitierte Dokument D7 (vgl. Seite 3, Zeile 25 bis Seite 4, Zeile 23) offenbart eine Gasturbinenschaufel mit einer Wärmedämmschicht auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis mit einer weiteren Magnesium-Aluminium-Oxid Spinell enthaltenden Verschleißschuttschicht, die z.B. mittels Luftplasmaspritzens aufgebracht werden kann (vgl. die Ansprüche 1, 6, 12, 15-22; Seite 7, Zeilen 25-20; Seite 8, Zeilen 19-24). D7 offenbart keine einzelne Wärmedämmschicht, insbesondere keine mit einer auf Seite der Haftvermittlerschicht liegenden Schichtbereich enthaltend ein Spinell.

Da die nunmehr vorliegende Formulierung der Ansprüche eine weitere keramische Schicht - die natürlich ebenfalls als Wärmedämmschicht wirkt oder wirken kann - ausschließt, fällt das von D7 beschriebene Erzeugnis nicht mehr unter die Formulierungen der Ansprüche 1, 4 und 14 und ist auch nicht mehr geeignet, die

Gegenstände dieser Ansprüche nahezulegen.

1.9 Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Ansprüche 1-14 die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT erfüllen. Die gewerbliche Anwendbarkeit der beanspruchten Spinell-beschichteten Bauteile bzw. des beanspruchten Beschichtungsverfahrens ist offensichtlich.

2a

Aus der GB 745 257 A geht ein Verfahren zur Beschichtung eines Metalls oder eines anderen Materials mit stabilen Metalloxiden hervor. Als andere Materialien, welche als Substrat für eine Beschichtung Verwendung finden, werden keramische  
5 Materialien sowie Graphit angegeben. Dabei werden mittels thermischem Spritzen als Beschichtungsmaterial verschiedene Spinelle, z.B. Chromit  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Gahnit  $\text{ZuAl}_2\text{O}_4$ , Geikilit  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2$  und  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$   
10 (Aluminatspinell) auf das Substrat aufgebracht. Mit dem Verfahren werden vorgenannte Mineralien beispielsweise auf Turbinenschaufeln von Flugzeugtriebwerken aufgespritzt.

GEÄNDERTES BLATT

Magnesium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram. B steht für ein odere mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium.

Die Wärmedämmschicht ist mittelbar durch eine Haftvermittlerschicht an den Grundkörper angebunden. Die Anbindung erfolgt vorzugsweise über eine Oxidschicht, welche z.B. durch Oxidation der Haftvermittlerschicht gebildet ist. Die Anbindung kann auch oder zusätzlich über eine mechanische Verklammerung, z.B. durch eine Rauigkeit des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht, erfolgen.

Eine solche Wärmedämmschicht dient insbesondere der Verlängerung der Lebensdauer von heißgas-beaufschlagten Erzeugnissen, wie Bauteilen einer Gasturbine, Schaufeln und Hitzeschilde, und besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt sowie eine chemische Inertheit.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Verbindung  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Magnesiumaluminat) häufig bereits als das Spinell bezeichnet wird. Mit dem Ausdruck Spinell ist im Sinne der Erfindung die bereits oben aufgeführte Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{AB}_2\text{X}_4$  gemeint. Mit der Bezeichnung "Spinell" sind die sogenannten normalen Spinelle ( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ) sowie die "inversen" Spinelle ( $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$ ) gemeint. Neben den klassischen Spinellen, bei denen X für Sauerstoff steht, sind auch solche Stoffsysteme umfaßt, bei denen X für Selen, Tellur oder Schwefel steht. Beim normalen Spinell-Typus bilden die Sauerstoffatome annähernd ein kubisch-dichtes Gitter, in dessen Tetraederlücken sich 8 A-Atome und in dessen Oktaederlücken sich 16 B-Atome befinden. In den sogenannten inversen Spinells liegen dagegen 8 B-Atome in tetraedrischer, die übrigen 8 B-Atome sowie die 8 A-Atome in oktaedrischer Koordination vor.

16b

14. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht (4) auf einem Bauteil (1) einer Gasturbine mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebrachte Haftvermittlerschicht (3) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3) zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, bei dem

Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$ , wobei

- X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
- B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht, mittels Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren so auf das Bauteil (1) aufgebracht wird, daß ein spinellenthaltender innerer Schichtbereich gebildet wird.

GEÄNDERTES BLATT



Patentansprüche

1. Hochtemperaturbeständiges Bauteil (1) einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgetragene Haftvermittlerschicht (3) und eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3) zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$  aufweist, und wobei
- 15 - X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
  - A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
  - 20 - B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht.

2. Bauteil (1) nach Anspruch 1,
- 25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für Nickel, Kobalt oder Titan und X für Sauerstoff steht.

3. Bauteil (1) nach Anspruch 1,
- 30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Magnesium und A für Titan und X für Sauerstoff steht.

4. Hochtemperaturbeständiges Bauteil (1) einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgetragene Haftvermittlerschicht (3) und eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, wobei die Haftvermittlerschicht (3)
- 35

zwischen dem Grundkörper (2) und der keramischen Wärmedämmschicht (4) angeordnet ist, und wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei  
5 der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$  aufweist,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß B für Aluminium (Aluminatspinell) oder Chrom (Chromspinell) und A für  
10 Magnesium und X für Sauerstoff steht.

5. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Spinell als Mischung im Dreistoffsystem der Art  $AB_2X_4$ - $AX$ - $B_2X_3$   
15 vorliegt.

6. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Mischoxidsystem mit dem Spinell ein weiteres Oxid oder mehrere weitere Oxide aufweist.  
20

7. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das weitere Oxid mit Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) oder einem anderen Oxid der  
25 Seltenen Erden stabilisiert ist.

8. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zwischen Grundkörper (2) und Wärmedämmschicht (4) eine ein Anbin-  
30 dungsoxid bildende Haftvermittlerschicht (3) angeordnet ist.

9. Bauteil (1) nach Anspruch 8,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht (3) eine Legierung umfassend zumindest eines der Elemente des Spinells ist.  
35

10. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
g e k e n n z e i c h n e t durch eine Ausgestaltung als  
Turbinenlaufschaukel, Turbinenleitschaukel oder Hitzeschild  
einer Brennkammer.

5

11. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der ther-  
mische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  des Spinells zwischen  $6 \cdot 10^{-6}/K$  und  $17 \cdot 10^{-6}/K$  beträgt.

10

12. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärme-  
leitfähigkeit des Spinells zwischen 1,0 W/mK und 4,0 W/mK be-  
trägt.

15

13. Bauteil (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
bei dem der metallische Grundkörper (4) eine Superlegierung  
auf Basis von Nickel, Kobalt und/oder Chrom aufweist.

20 14. Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht (4) auf  
einem Bauteil (1) einer Gasturbine mit einem metallischen  
Grundkörper (2), welcher eine darauf aufgebrachte Haftver-  
mittlerschicht (3) aufweist, bei dem

Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  und/oder  $B(AB)_2X_4$ , wobei

25 - X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfas-  
send Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,

- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfas-  
send Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer,  
Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und

30 - B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfas-  
send Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom,  
Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht, mittels  
Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren auf das Bau-  
teil (1) aufgebracht wird.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>GR 97P 8646 P</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 98/ 03207</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/11/1998</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/11/1997</b>
Anmelder <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Erzeugnis (1), insbesondere Bauteil einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf angebundene keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, die einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  aufweist, wobei

- X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
- B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht.

*Please  
Translate  
this page  
only if  
the group  
of pages*

## Feld III

## WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Erzeugnis (1), insbesondere Bauteil einer Gasturbine, welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (2), welcher eine darauf angebundene keramische Wärmedämmschicht (4) aufweist, die einen Spinell der Strukturformel  $AB_2X_4$  aufweist, wobei

- X für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur,
- A für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Silizium, Titan und Wolfram und
- B für ein Element oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Aluminium, Magnesium, Mangan, Eisen, Vanadium, Chrom, Gallium, Silizium, Titan, Natrium und Kalium steht.

1. Sektion V:

Die Dokumente des Internationalen Recherchenberichtes werden wie folgt als relevant betrachtet:

D1 = GB-A-745 257

D2 = US-A-5 520 751

D3 = WO-A-9 634 128

D4 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 505 (M-1194), 20. Dezember 1991 & JP-A-03 221 444

D5 = US-A-5 037 070

D6 = EP-A-0 608 081

D7 = WO-A-9 631 293

1.1 Die vorliegenden Ansprüche 1-13 werden als Produktansprüche "per se" interpretiert. Das bedeutet, daß die Gegenstände dieser Ansprüche neu und erfindend sein müssen, unabhängig von ihrer beabsichtigten Verwendung oder ihrem Herstellungsverfahren. Daher ist jedes Dokument, das einen solchen beanspruchten Gegenstand offenbart, als neuheitsschädlich für diesen Gegenstand zu betrachten - sogar, wenn dieser Gegenstand nach einem anderen Verfahren hergestellt wurde oder für einen anderen Zweck verwendet wird.

1.2 Dokument D1 offenbart das thermische Spritzen von verschiedensten Spinellen, z.B. Chromit  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , Chrysoberyl  $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Gahnit  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , Geikielit  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$  und  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  auf metallische Substrate (z.B. auch Turbinenblätter von Flugzeugturbinenblättern), wobei die vorgenannten Mineralien aufgespritzt werden (vgl. Seite 1, Zeilen 22-36 und Zeilen 81-94; Seite 2, Zeile 57 bis Seite 3, Zeile 89; Seite 4, Zeilen 17-28; Ansprüche 1-3 und 6).

Die beschriebenen Erzeugnisse von D1 weisen keine Haftvermittlerschicht auf. D1 nennt nirgends die Problematik thermischer Spannungen zwischen der Wärmedämmschicht und dem Substrat, geschweige bei einem Schichtsystem mit einer Haftvermittlerschicht. Insbesondere erwähnt D1 nicht, daß eine auf die Haftvermittlerschicht aufgebrachte Wärmedämmschicht einen Schichtbereich enthaltend ein inneres Spinell aufzubringen. Somit kann der Fachmann von D1 auch

keinerlei Anregung zur Lösung der gestellten technischen Aufgabe, nämlich der Vermeidung hoher thermischer Spannungen zwischen dem Substrat bzw. der Wärmedämmschicht, die unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

1.3 Dokument D2 offenbart die Herstellung einer Chromspinell ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) Schicht (optional  $\text{SiO}_2$  enthaltend) auf Edelstahlsubstraten (vgl. Zusammenfassung; Ansprüche 1-4; Beispiele). Das beschriebene Produkt weist keine Haftvermittlerschicht auf. D2 ist daher weder für die beanspruchten Gasturbinenbauteile noch für das beanspruchte Beschichtungsverfahren relevant.

1.4 Dokument D3 offenbart eine Gasturbinenschaufel mit einem metallischen Superlegierungssubstrat, das eine MCrAlY-Haftschrift und eine Wärmedämmschicht aufweist. Die Wärmedämmschicht umfaßt ein kolumnares keramisches Oxid und eine Verankerungsschicht bestehend aus einem Spinell, welches bevorzugt Al und Zr enthält und bevorzugt mittels Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens aufgebracht wird (vgl. Zusammenfassung; Seite 5, Zeilen 7-14; Seite 6, Zeile 8 bis Seite 7, Zeile 21; Seite 11, Zeile 1 bis Seite 15, Zeile 15; Ansprüche 1-15; Figuren 1-2).

Die Formulierungen der vorliegenden unabhängigen Ansprüche 1 und 4 **"wobei die keramische Wärmedämmschicht (4) einen der Haftvermittlerschicht (3) zugewandten inneren Schichtbereich und einen von der Haftvermittlerschicht (3) abgewandten äußeren Schichtbereich umfaßt, wobei der innere Schichtbereich einen Spinell der Strukturformel  $\text{AB}_2\text{X}_4$  und/oder  $\text{B}(\text{AB})_2\text{X}_4$  aufweist"** sind im Hinblick auf Artikel 34(2)(b) PCT akzeptabel. Die Argumente der Anmelderin, daß diese Formulierung von der Passage auf Seite 10, Zeilen 18-37 herleitbar ist, werden akzeptiert. Des weiteren wurde von der Anmelderin glaubhaft gemacht, daß die Formulierungen "Schichtbereich" der Ansprüche 1 und 4 im Hinblick auf die Wärmedämmschicht implizieren, daß nur eine Wärmedämmschicht vorliegt. Damit ist die beschriebene Ausführungsform der D3, welche ein Superlegierungssubstrat mit einer MCrAlY-Haftschrift und einer darauf aufgetragenen Spinell-Verankerungsschicht (mit einer Maximaldicke von kleiner 25  $\mu\text{m}$ ) sowie einer auf diese Spinellschicht aufgetragenen Wärmedämmschicht von teilweise stabilisierten Zirkonoxid offenbart - womit diese "Wärmedämmschicht" gemäß D3 so betrachtet werden kann, als ob sie aus zwei Schichten gebildet ist - von den vorliegenden Ansprüchen 1 und 4



ausgeschlossen, da diese Wärmedämmschicht nur eine Schicht aufweisen soll. Somit fällt das von D3 beschriebene Erzeugnis nicht mehr unter die Formulierungen der Ansprüche 1, 4 und 14 und ist auch nicht mehr geeignet, die Gegenstände dieser Ansprüche nahezulegen.

1.5 Dokument D4 offenbart ein nicht-metallisches Substrat mit einer Mehrfachbeschichtung beinhaltend eine aus SiC und  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  bestehende Spinell-Zwischenschicht (vgl. Zusammenfassung). Daher ist D4 nicht relevant für die vorliegende Anmeldung.

1.6 Dokument D5 offenbart Schmelzbehälter aus einer intermetallischen Ni-Basislegierung überwiegend aus Ni und Al und Cr, insbesondere IC 218 (vgl. Zusammenfassung; Spalte 4, Zeilen 42-55), der mit einer Oxidschicht überzogen wird, welche eine Spinellschicht der Struktur  $\text{NiM}_2\text{O}_4$ , mit  $\text{M} = \text{Al}$  oder  $\text{Cr}$ , aufweist (vgl. Spalte 4, Zeilen 8-30; Spalte 5, Zeilen 23-30; Beispiele; Ansprüche 1-2). Das beschriebene Erzeugnis gemäß D5 ist somit nicht mehr besonders relevant für Gasturbinenbauteile bzw. deren Herstellung gemäß der nunmehr vorliegenden Anmeldung.

1.7 Dokument D6 offenbart das CVD Beschichten eines Edelstahlblechs mit  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell ohne einer Haftvermittlerschicht (vgl. Beispiel 6). D6 ist damit nicht mehr besonders relevant für die vorliegende Anmeldung.

1.8 Das in der Beschreibung vorliegender Anmeldung zitierte Dokument D7 (vgl. Seite 3, Zeile 25 bis Seite 4, Zeile 23) offenbart eine Gasturbinenschaufel mit einer Wärmedämmschicht auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis mit einer weiteren Magnesium-Aluminium-Oxid Spinell enthaltenden Verschleißschuttschicht, die z.B. mittels Luftplasmaspritzens aufgebracht werden kann (vgl. die Ansprüche 1, 6, 12, 15-22; Seite 7, Zeilen 25-20; Seite 8, Zeilen 19-24). D7 offenbart keine einzelne Wärmedämmschicht, insbesondere keine mit einer auf Seite der Haftvermittlerschicht liegenden Schichtbereich enthaltend ein Spinell.

Da die nunmehr vorliegende Formulierung der Ansprüche eine weitere keramische Schicht - die natürlich ebenfalls als Wärmedämmschicht wirkt oder wirken kann - ausschließt, fällt das von D7 beschriebene Erzeugnis nicht mehr unter die Formulierungen der Ansprüche 1, 4 und 14 und ist auch nicht mehr geeignet, die

Gegenstände dieser Ansprüche nahezulegen.

1.9 Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Ansprüche 1-14 die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT erfüllen. Die gewerbliche Anwendbarkeit der beanspruchten Spinell-beschichteten Bauteile bzw. des beanspruchten Beschichtungsverfahrens ist offensichtlich.

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 505 (M-1194), 20. Dezember 1991 & JP 03 221444 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 30. September 1991 siehe Zusammenfassung ----	1,4, 13-16
A	US 5 037 070 A (DRUSCHITZ ALAN P ET AL) 6. August 1991 -----	
A	EP 0 608 081 A (GEN ELECTRIC) 27. Juli 1994 -----	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C30/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 F01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 745 257 A (NORTON GRINDING WHEEL) 22. Februar 1956 siehe das ganze Dokument ---	1-4, 6, 11-16
X	US 5 520 751 A (PAREEK VINOD K ET AL) 28. Mai 1996 siehe Zusammenfassung ---	1, 15, 16
X	WO 96 34128 A (SIEMENS AG ;BEELE WOLFRAM (DE)) 31. Oktober 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1,2 --- -/--	1, 4, 6-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iverus, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 745257	A	NONE	
US 5520751	A	28-05-1996	
		AU 681195 B	21-08-1997
		AU 7876894 A	10-04-1995
		CA 2171087 A	30-03-1995
		EP 0722511 A	24-07-1996
		JP 9503026 T	25-03-1997
		WO 9508656 A	30-03-1995
WO 9634128	A	31-10-1996	
		CN 1182459 A	20-05-1998
		CZ 9703399 A	18-03-1998
		EP 0832313 A	01-04-1998
US 5037070	A	06-08-1991	
		NONE	
EP 0608081	A	27-07-1994	
		AU 667945 B	18-04-1996
		AU 4619093 A	21-07-1994
		CA 2107430 A	16-07-1994
		CA 2113366 A	16-07-1994
		DE 69316184 D	12-02-1998
		DE 69316184 T	16-07-1998
		DE 69412522 D	24-09-1998
		EP 0607651 A	27-07-1994
		JP 7003460 A	06-01-1995
		JP 6240460 A	30-08-1994
		US 5805973 A	08-09-1998